ORTANSA LANDAUER
DAN GEANĂ
OLGA IULIAN

PROBLEME DE CHIMIE FIZICĂ

Ediția a II-a revizuită și adăugită

Scanned with OKEN Scanner

544.1
L19

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÂNTULUI

ORTANSA LANDAUER
DAN GEANĂ
OLGA IULIAN

PROBLEME DE CHIMIE FIZICĂ

Ediția a II-a revizuită și adăugită

BIBLIOTECA JUDEȚEANĂ „GH. ASACHI" IAȘI

544.650

Editura didactică și pedagogică — București, 1982

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A II-A

Pentru ediția a II-a a cărții „Probleme de chimie fizică" s-a păstrat structura pe capitole din prima ediție. Capitolul 8 a fost completat cu „Probleme de termodinamică statistică". La toate capitolele s-au introdus noi „Probleme propuse" și s-au corectat erorile primei ediții.

Tematica problemelor și notațiile utilizate urmează cartea „Chimie fizică", autori S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geană și T. Vișan apărută în Editura didactică și pedagogică în anul 1981.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ LA EDIȚIA I

Cartea *Probleme de chimie fizică* este destinată studenților, viitori ingineri, cercetători sau proiectanți în domeniul tehnologiei și ingineriei chimice. Lucrarea poate fi de asemenea utilă inginerilor care lucrează în industria chimică și metalurgică.

Chimia fizică este una din disciplinele de bază ale pregătirii inginerilor chimiști și metalurgi. Pregătirea în acest domeniu necesită cunoștințe de matematici și fizică și aplicarea acestora la rezolvarea unor probleme concrete ale chimiei teoretice și aplicate.

Experiența proprie confirmă ipotezele emise anterior și de alți autori referitor la eficiența asimilării și fixării cunoștințelor de chimie fizică prin intermediul rezolvării unor probleme cu caracter aplicativ.

În lucrarea de față nu s-a insistat asupra detaliilor teoretice și deducerii formulelor, ci asupra folosirii acestora în domeniile de aplicare ale chimiei fizice.

S-a căutat să se acopere printr-o tematică cu caracter general majoritatea domeniilor aplicative ale chimiei fizice.

Sugestiile colegilor din învățământul superior chimic și metalurgic, ale cercetătorilor, proiectanților și inginerilor tehnologi din industria chimică și metalurgică precum și ale altor cititori ne vor fi de un real folos pentru îmbunătățirea viitoare a conținutului acestei cărți.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINSUL

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A II-A 3
PREFAȚĂ LA EDIȚIA I 4
PRINCIPALELE NOȚATII UTILIZATE 6
Cap. 1. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII. TERMOCHIMIA. 9
Probleme propuse 38
Cap. 2. PRINCIPIILE II ȘI III ALE TERMODINAMICII 44
Probleme propuse 78
Cap. 3. SOLUȚII. MĂRIMI PARȚIAL MOLARE 84
Probleme propuse 100
Cap. 4. GAZE REALE. FUGACITATE 103
Probleme propuse 127
Cap. 5. ECHILIBRE DE FAZE ÎN SISTEME CU UN SINGUR COMPONENT 130
Probleme propuse 142
Cap. 6. ECHILIBRE DE FAZE ÎN SISTEME CU MAI MULȚI COMPONENȚI. ACTIVITATE TERMODINAMICĂ 145
Probleme propuse 183
Cap. 7. ECHILIBRUL CHIMIC 191
Probleme propuse 235
Cap. 8. TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ. TERMODINAMICA STATISTICĂ. PROPRIETĂȚI ALE STĂRILOR DE AGREGARE 241
Probleme propuse 273
Cap. 9. CINETICĂ CHIMICĂ 279
Probleme propuse 335
Cap. 10. METODE DE CALCUL NUMERIC, PROGRAMATE PENTRU CALCULATOR, UTILIZATE ÎN REZOLVAREA UNOR PROBLEME DE CHIMIE FIZICĂ 340
10.1. Rezolvarea unor probleme care conduc la ecuații neliniare 340
10.1.1. Metoda încadrării rădăcinii 340
10.1.2. Metoda Newton-Raphson 343
10.2. Rezolvarea unor probleme care implică sisteme de ecuații algebrice neliniare 346
10.3. Rezolvarea unor probleme care conduc la sisteme de ecuații diferențiale de ordinul întîi 353
10.4. Rezolvarea unor probleme utilizînd metode de regresie 358
10.4.1. Regresia liniară 358
10.4.2. Regresia multiliniară 362
10.4.3. Regresia neliniară (estimarea parametrilor) 362
RĂSPUNSURI LA PROBLEMELE PROPUSE 370
ANEXE 373
BIBLIOGRAFIE 383

Scanned with OKEN Scanner

PRINCIPALELE NOTAȚII UTILIZATE

$\mathbf{A}$	— afinitate
A	— factor preexponențial
a	— activitate, constantă Van der Waals
b	— constantă Van der Waals
C	— concentrație molară, concentrație în general
C_P, C_V	— capacitate calorică izobară, respectiv izocoră
c	— căldură specifică, număr de componenți într-un sistem
d	— constantă reticulară
E	— energie totală, energie de activare, forță electromotoare
F	— energie liberă (funcție intensivă)
f	— energie liberă (funcție extensivă), fugacitate
G	— entalpie liberă (funcție intensivă)
ΔG_T^0	— entalpie liberă standard de reacție
$\Delta G_{T,P}$	— entalpie liberă de reacție
G^E	— entalpie liberă de exces
g	— entalpie liberă (funcție extensivă), masa
H	— entalpie (funcție intensivă)
ΔH_T^0	— entalpie standard de reacție
ΔH_{top}, ΔH_{vap}, ΔH_{subl}	— entalpie de topire, respectiv de vaporizare și de sublimare
$\overline{H}_i$	— entalpie parțial molară
H^E	— entalpie de exces
h	— entalpie (funcție extensivă)
K_a, K_c, K_f, K_p, K_x	— constante de echilibru
K_c, K_e	— constantă crioscopică, respectiv ebulioscopică
k	— constantă de viteză
$\mathbf{k}$	— constanta lui Bolzmann
L	— lucrul mecanic (funcție intensivă)
l	— lucrul mecanic (funcție extensivă), liberul parcurs mijlociu
M	— masa molară
m	— concentrație molală, masa unei molecule, masa
N	— numărul total de molecule
$\mathcal{N}$	— numărul lui Avogadro
n	— numărul de moli, ordin de reacție
	— numărul de molecule din unitatea de volum
P	— presiune totală, polarizație moleculară
P_i	— presiunea de vapori a componentului i
P_i^0	— presiunea de vapori a componentului i pur
P_c	— presiune critică

Scanned with OKEN Scanner

P_r	— presiune redusă
Q	— căldură (funcție intensivă)
q	— căldură (funcție extensivă)
R	— constanta generală a gazelor
S	— entropie (funcție intensivă)
$\bar{S}_i$	— entropie parțial molară
S^E	— entropie de exces
s	— entropie (funcție extensivă)
T	— temperatură absolută
T_c	— temperatură critică
T_r	— temperatură redusă
t	— temperatură Celsius, timp
$t_{1/2}$	— timp de fracționare
U	— energie internă (funcție intensivă)
$\bar{U}_i$	— energie internă parțial molară
u	— energie internă (funcție extensivă), viteză moleculară
V	— volumul (funcție intensivă)
$\bar{V}_i$	— volumul parțial molar
v	— volumul (funcție extensivă), viteză de reacție
Z	— factorul de compresibilitate, numărul de ciocniri, funcția de partiție
X_i	— fracție molară
x	— conversia
Y_i	— fracție molară în fază de vapori
w_i	— concentrație în % de masă
α	— grad de disociere, coeficient de dilatare volumetrică, viteză moleculară cea mai probabilă
β	— coeficient de compresibilitate izotermă
γ	— coeficient de activitate, raportul C_p/C_v, tensiunea superficială
Δ, δ	— variație finită, respectiv formă diferențială *(Pfaff)*
ε	— potențial de electrod
η	— viscozitate, randament, grad de conversie
σ	— diametru molecular, factor de simetrie
θ	— unghi, temperatură caracteristică
λ_{vap}, λ_{top}, λ_{subl}	— căldură latentă de vaporizare, topire, sublimare
μ_i	— potențial chimic
μ_{JT}	— coeficient Joule-Thomson
μ_E	— coeficient Eucken
ν	— coeficient stoechiometric, frecvența
ρ	— densitatea, funcția de distribuție a vitezelor
$\varkappa$	— coeficient de temperatură al presiunii
φ	— coeficient de fugacitate
ξ	— avansarea reacției
π	— presiunea osmotică

Scanned with OKEN Scanner

1

PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII. TERMOCHIMIA

1.1. *Să se stabilească expresia diferențială a principiului I al termodinamicii pentru procese continue, în sisteme deschise (expresia diferențială a bilanțului de energie).*

Rezolvare

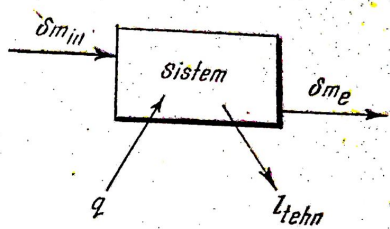


Fig. 1.1.

Conform legii conservării energiei:

$$(Energie)_{in} - (Energie)_e = (Energie)_{sist},$$

indicii (in) și (e) se referă la energia introdusă, respectiv evacuată din sistem. Energia totală pentru unitatea de masă a unui sistem, E este compusă din trei termeni: energia internă U, energia cinetică E_c și energia potențială E_p:

$$E = U + E_c + E_p.$$

Lucrul total, l, transferat între sistem și mediu este, de asemenea, compus din mai mulți termeni:

— lucrul necesar introducerii cantității δm_{in}, $(Pdv)_{in} = (PV\delta m)_{in}$;

— lucrul necesar evacuării cantității δm_e, $(Pdv)_e = (PV\delta m)_e$;

— lucrul tehnic (de exemplu de acționare a unei turbine) l_{tehn}.

Deci, lucrul total efectuat de sistem (în convenția că lucrul efectuat de sistem e negativ, iar cel efectuat de mediu pozitiv) este:

$$\delta l = \delta l_{tehn} - (PV\delta m)_e + (PV\delta m)_{in}.$$

Atunci legea conservării energiei poate fi scrisă:

$$(E\delta m)_{in} + \delta q - (E\delta m)_e + \delta l = d(Em)_{sist}.$$

Efectuînd înlocuirile se obține:

$$(U + E_c + E_p)_{in}\,\delta m_{in} - (U + E_c + E_p)_e\,\delta m_e + \delta q + \delta l_{tehn} - (PV\delta m)_e + (PV\delta m)_{in} = d[m(U + E_c + E_p)]_{sist},$$

sau:

$$(U + PV + E_c + E_p)_{in}\,\delta m_{in} - (U + PV + E_c + E_p)_e\,\delta m_e + \delta q + \delta l_{tehn} = d[m(U + E_c + E_p)]_{sist}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd definiția entalpiei:

$$H = U + PV,$$

relația de mai sus devine:

$$(H + E_c + E_p)_{in}\,\delta m_{in} - (H + E_c + E_p)_e\,\delta m_e + \delta q + \delta l_{tehn} =$$
$$= \mathrm{d}[m(U + E_c + E_p)]_{sist}.$$

Expresia obținută poartă numele de *bilanț de energie pentru un sistem deschis*. Ea poate fi simplificată pentru cazuri particulare.

1.2. *Să se obțină din expresia diferențială a bilanțului de energie a sistemului deschis, expresia principiului I în cazul sistemului închis.*

Rezolvare

În cazul unui sistem închis nu va exista transfer de masă între sistem și mediu. Atunci:

$$\delta m_{in} = \delta m_e = \delta m_{sist} = 0 \quad \text{și} \quad \delta l = \delta l_{tehn}.$$

Ecuația generală devine:

$$\delta q + \delta l = m\mathrm{d}\,(U + E_c + E_p)_{sist}.$$

Dacă $U \gg E_c + E_p$ se poate scrie:

$$\delta q + \delta l = m\mathrm{d}\,U_{sist}.$$

Dacă m este 1 mol, Q, L și U sînt mărimile molare uzuale:

$$\delta Q + \delta L = \mathrm{d}\,U_{sist}.$$

Expresia aceasta este denumită curent *expresia diferențială a principiului I.*

Trebuie observat că este un caz particular al ecuației generale care se poate utiliza numai pentru sisteme închise, în care

$$U \gg E_c + E_p.$$

1.3. *Să se obțină din ecuația diferențială a bilanțului de energie a sistemului deschis, expresia pentru un proces aflat în stare staționară.*

Rezolvare

Procesul în stare staționară este acela în care proprietățile sistemului nu variază în timp. Deoarece masa și energia sînt proprietăți ale sistemului se poate scrie:

$$\delta m_{in} = \delta m_e = \delta m \quad \text{și} \quad \delta m_{sist} = 0,$$
$$\mathrm{d}(U + E_c + E_p)_{sist} = 0.$$

Atunci, ecuația generală devine:

$$(H + E_c + E_p)_{in}\,\delta m - (H + E_c + E_p)_e\,\delta m + \delta q + \delta l_{tehn} = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Împărțind prin δm:

$$(H + E_c + E_p)_{in} - (H + E_c + E_p)_e + \frac{\delta q}{\delta m} + \frac{\delta l_{tehn}}{\delta m} = 0,$$

și notînd:

$$\frac{\delta q}{\delta m} = Q, \quad \frac{\delta l_{tehn}}{\delta m} = L_{tehn},$$

$$\Delta(H + E_c + E_p) = (H + E_c + E_p)_e - (H + E_c + E_p)_{in},$$

se obține expresia cerută:

$$-\Delta(H + E_c + E_p) + Q + L_{tehn} = 0.$$

1.4. *Un mol de gaz monoatomic ideal trece prin procesul ciclic prezentat în figura 1.2. cu parametrii P, V și T din tabelul 1.1.*

Să se calculeze funcțiile Q, L, ΔU și ΔH pentru fiecare transformare și pentru întregul ciclu.

Rezolvare

Transformarea $1 \rightarrow 2$

$$L = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = 0.$$

Tabelul 1.1

Starea	*P*, atm	V, l	*T*, K
1	1	24,4	298
2	2	24,4	596
3	2	12,2	298

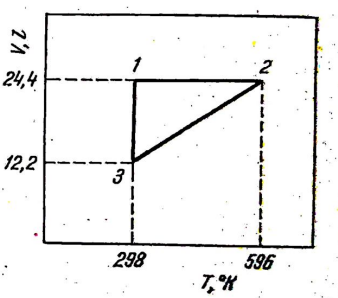


Fig. 1.2.

C_V și C_p se calculează pentru gazul ideal cu relațiile:

$$C_V = \frac{f}{2} R; \; C_P = C_V + R,$$

în care f este numărul gradelor de libertate. Pentru un gaz monoatomic, $f = 3$, corespunzător celor trei grade de libertate de translație a moleculelor.

$$C_V = \frac{3}{2} R; \; C_P = R + \frac{3}{2} R = \frac{5}{2} R.$$

$$\Delta U = U_{T_2} - U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_V\,dT = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1) = 889 \text{ cal. mol}^{-1}.$$

$$\Delta H = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT = \frac{5}{2} R(596 - 298) = 1\,480 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

$$Q = \Delta U - L = 889 - 0 = 889 \text{ cal.mol}^{-1},$$

Scanned with OKEN Scanner

Transformarea 2 → 3 (indice *1* stare inițială, *2* stare finală).

$$L = -\int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V = -P(V_2 - V_1) = 591 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\,\mathrm{d}T = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = -889 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\,\mathrm{d}T = \frac{5}{2}R(T_2 - T_1) = -1\,480 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

$$Q = \Delta U - L = -889 - 591 = -1\,480 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

Transformarea 3 → 1 (indice *1* stare inițială, *2* stare finală).

$$L = -\int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V = -RT\ln\frac{V_2}{V_1} = -411 \text{ cal.mol}^{-1}.$$

$\Delta U = 0$ (pentru un proces de destindere izotermă a unui gaz ideal),

$\Delta H = 0$ (idem)

$Q = \Delta U - L = 0 - (-411) = 411 \text{ cal.mol}^{-1}$.

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2

Transformarea	Q, cal·mol^{-1}	L, cal·mol^{-1}	ΔU, cal·mol^{-1}	ΔH, cal·mol^{-1}
1→2	889	0	889	1 480
2→3	−1 480	591	−889	−1 480
3→1	411	−411	0	0
Ciclul total	− 180	180	0	0

1.5. *Pentru variația cu temperatura a entalpiei, la presiune standard, există următoarea expresie:*

$$H_T^0 - H_{T_0}^0 = aT + bT^2 + cT^{-1} + d,$$

în care T_0 *este o temperatură de referință.*

Să se arate că această expresie poate fi adusă la forma:

$$\frac{[(H_T^0 - H_{T_0}^0) - (C_P^0)_{T_0}(T - T_0)]T}{(T - T_0)^2} = bT + cT_0^{-2}.$$

Să se arate că valorile constantelor a, b, c *și* d *pot fi determinate printr-o metodă grafică dacă se cunosc* T_0, $(C_p^0)_{T_0}$ *și valorile entalpiei* $(H_T^0 - H_1^0)$ *la o serie de temperaturi.*

Rezolvare

Deoarece

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P,$$

rezultă

$$C_p^0 = a + 2bT - cT^{-2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru $T = T_0$ se obţin relaţiile:

$$(C_p^0)_{T_0} = a + 2bT_0 - cT_0^{-2},$$

$$0 = aT_0 + bT_0^2 + cT_0^{-1} + d.$$

Eliminînd între aceste două ecuaţii constanta a se obţine expresia pentru d:

$$d = bT_0^2 - 2cT_0^{-1} - T_0(C_p^0)_{T_0}.$$

Înlocuind valorile a din $(C_p^0)_{T_0}$ şi d în ecuaţia entalpiei, rezultă după rearanjare:

$$H_T^0 - H_{T_0}^0 = (T - T_0)^2 b + \frac{(T - T_0)^2}{T_0^2 T} c + (C_p^0)_{T_0}(T - T_0).$$

Multiplicînd relaţia obţinută cu $T/(T - T_0)^2$ şi rearanjînd se obţine forma cerută de problemă.

Pentru calculul constantelor se poate folosi următoarea metodă:

— se scrie expresia dată în forma liniară

$$f_T = bT + cT_0^{-2};$$

— se calculează valorile f_T la diferite temperaturi cunoscînd T_0, $(C_p^0)_{T_0}$ şi $(H_T^0 - H_{T_0}^0)$;

— se reprezintă grafic valorile f_T în funcţie de temperatura T. Se obţine o dreaptă a cărei pantă este egală cu b şi avînd ordonata la origine egală cu cT_0^{-2};

— se calculează constantele a (cu relaţia lui $(C_p^0)_{T_0}$) şi d.

Observaţie. Valorile constantelor a, b, c şi d pot fi calculate mai precis prin metoda regresiei multiliniare (vezi cap. 10.4.2).

1.6. *Să se arate că pentru un proces adiabatic, în cazul unui gaz ideal este valabilă relaţia:*

$$PV^\gamma = constant,$$

considerînd $\gamma = C_P/C_V$, $C_P - C_V = R$. *Să se obţină expresia lucrului de volum.*

Rezolvare

Conform principiului I pentru procesul adiabatic:

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta L = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V = 0,$$

$$C_V\,\mathrm{d}T = -P\,\mathrm{d}V.$$

Considerînd ecuaţia de stare $P = \frac{RT}{V}$:

$$C_V\,\mathrm{d}T = -\frac{RT}{V}\,\mathrm{d}V.$$

Scanned with OKEN Scanner

Separînd variabilele și integrînd rezultă:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2} = (C_P - C_V) \ln \frac{V_1}{V_2},$$

sau

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{C_P - C_V}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_2} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Final se obține:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1},$$

sau expresia generală:

$$TV^{\gamma-1} = constant.$$

Considerînd din nou ecuația de stare $PV = RT$ se obține după înlocuirea lui T:

$$PV^{\gamma} = constant.$$

Lucrul de volum este:

$$L = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V \, dT = C_V(T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1),$$

sau considerînd $P = \frac{constant}{V^{\gamma}}$,

$$L = -\, constant \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma}} = \frac{constant}{\gamma - 1}\left(V_2^{-(\gamma-1)} - V_1^{-(\gamma-1)}\right).$$

Dar $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} = constant.$

Deci:

$$L = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} = \frac{P_2V_2}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right].$$

1.7. *Într-un cilindru, izolat termic, un piston se mișcă fără frecare pe direcție orizontală, avînd de o parte și de alta două compartimente de cîte 20 l umplute cu un gaz ideal la 25°C și 1 atm. Gazul dintr-un compartiment (stîng) este încălzit treptat pînă ce presiunea din compartimentul celălalt (drept) atinge $p = 2$ atm. Presupunînd $C_V = 3$ cal · mol^{-1}K^{-1} și $\gamma = 1{,}4$, să se calculeze:*

a) lucrul mecanic de comprimare a gazului din compartimentul din dreapta;
b) temperatura finală a gazului în cele două compartimente;
c) cantitatea de căldură primită de sistem.

Rezolvare

a) Comprimarea gazului în compartimentul stîng este adiabată

$$l = \frac{P_1v_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right] = 265{,}2 \text{ cal}.$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Numărul de moli de gaz în fiecare compartiment este:

$$n = \frac{P_1 v_1}{RT_1} = 0{,}818 \text{ moli.}$$

Din: $l = nC_V(T_2 - T_1)$ rezultă $T_2 = 406{,}3$ K.

În compartimentul din dreapta, volumul după comprimare este:

$$v = nRT_2/P_2 = 13{,}65 \text{ l.}$$

Volumul compartimentului din stînga este: $v = 26{,}35$ l, iar temperatura este: $T = 785{,}4$ K.

c) $q = \Delta u + l = 1\,195{,}6 + 265{,}2 = 1\,460{,}8$ cal.

1.8. *Un gaz urmează ecuația de stare* $P(V - b) = RT$, *avînd* $(\partial U/\partial V)_T = 0$. *Să se stabilească expresiile pentru:*

a) coeficientul de dilatare termică;

b) lucrul de destindere izotermă reversibilă pînă la dublarea volumului inițial;

c) adiabata similară celei a gazului ideal ($TV^{\gamma-1} = const$) *considerînd* C_P *și* C_V *constante;*

d) coeficientul Joule-Thomson, μ_{JT} *și*

e) coeficientul Eucken, μ_E.

Rezolvare

a) coeficientul de dilatare termică la P constantă este prin definiție:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Explicitînd volumul:

$$V = \frac{RT}{P} + b,$$

și

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}.$$

Deci:

$$\alpha = \frac{R}{PV}.$$

b) Lucrul de destindere izotermă se obține cu relația:

$$L = -\int_{V_{in}}^{V_f} P\,dV.$$

Înlocuind P din ecuația de stare:

$$P = \frac{RT}{V - b},$$

Scanned with OKEN Scanner

rezultă

$$L = -\int_{V_{in}}^{V_f} \frac{RT}{V-b}\,\mathrm{d}V = RT\ln\frac{V_{in}-b}{V_f-b}$$

și pentru $V_f = 2V_{in}$.

$$L = RT\ln\frac{V_{in}-b}{2V_{in}-b}.$$

c) Pentru obținerea ecuației adiabatei, deoarece $\delta Q = 0$, din principiul I se obține:

$$\mathrm{d}U = \delta L \quad \text{sau} \quad C_V\,\mathrm{d}T = -P\,\mathrm{d}V,$$

deoarece $(\partial U/\partial V)_T = 0$.

Înlocuind P din ecuația de stare și integrînd, rezultă:

$$\int_{T_1}^{T_2} C_V\frac{\mathrm{d}T}{T} = -\int_{V_1}^{V_2}\frac{R}{V-b}\,\mathrm{d}V,$$

$$C_V\ln\frac{T_2}{T_1} = R\ln\frac{V_1-b}{V_2-b},$$

sau,

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} = \left(\frac{V_1-b}{V_2-b}\right)^{R},$$

sau,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1-b}{V_2-b}\right)^{R/C_V}.$$

Deci:

$$T(V-b)^{R/C_V} = constant.$$

d) Coeficientul Joule-Thomson este dat de ecuația:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right].$$

Înlocuind se obține:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT}{P} - V\right] = -\frac{b}{C_p}.$$

e) Coeficientul Eucken este dat de ecuația:

$$\mu_E = \frac{1}{C_V}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right].$$

Dar,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Atunci:

$$\mu_E = \frac{1}{C_V}\left[P - \frac{RT}{V-b}\right] = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.9. *Pentru acetonă, la* $p = 1$ atm, *se cunosc valorile capacităților calorice la diferite temperaturi:*

T, K	300	400	500	600	700	800	900	1 000
C_P^0, cal·mol^{-1}K^{-1}	9,91	11,07	12,13	13,04	13,82	14,51	15,10	15,63

Folosind metoda celor mai mici pătrate, să se obțină ecuația $C_P = f(T)$. *Să se compare rezultatele obținute prin calcul cu cele experimentale.*

Rezolvare

Funcția de temperatură este de forma:

$$C_P = a + bT + cT^2 + \ldots$$

Utilizînd metoda celor mai mici pătrate (cap. 10.4.2) numită și regresie multiliniară, cu notațiile:

$$C_P = y;\ \frac{T - 300}{100} = x_1;\ \left(\frac{T - 300}{100}\right)^2 = x_2$$

rezultă funcția:

$$y = a + bx_1 + cx_2.$$

Aplicînd criteriul de minimizare 10.66, rezultă sistemul de ecuații liniare:

$$na + \left(\sum_{j=1}^{m} x_{1j}\right) b = \left(\sum_{j=1}^{n} x_{2j}\right) c = \sum_{j=1}^{n} y_j$$

$$\left(\sum_{j=1}^{n} x_{1j}\right) a + \left(\sum_{j=1}^{n} x_{1j}^2\right) b + \left(\sum_{j=1}^{n} x_{1j}x_{2j}\right) c = \sum_{j=1}^{n} x_{1j}y_j$$

$$\left(\sum_{j=1}^{n} x_{2j}\right) a + \left(\sum_{j=1}^{n} x_{1j}x_{2j}\right) b + \left(\sum_{j=1}^{n} x_{2j}^2\right) c = \sum_{j=1}^{n} x_{2j}y_j.$$

în care n este numărul de date experimentale, $n = 8$. Calculînd sumele, se obține sistemul:

$$8a + 28b + 140c = 105{,}21$$

$$28a + 140b + 784c = 402{,}29$$

$$140a + 784b + 4\,676c = 2\,070{,}29.$$

Rezolvînd, se obține: $a = 9{,}9347$; $b = 4{,}19$; $c = -0{,}0542$.
Deci: $C_p = 5{,}88 + 1{,}515 \cdot 10^{-2}T - 0{,}542 \cdot 10^{-5}T^2$.

Valorile calculate sînt:

T, K	300	400	500	600	700	800	900	1 000
C_P (*calc*) cal·mol^{-1} K^{-1}	9,93	11,07	12,10	13,02	13,83	14,53	15,12	15,60

Erorile relative sînt mai mici de 0,25%.

444.650

BIBLIOTECA JUDEȚEANĂ GH. ASACHI IAȘI

Scanned with OKEN Scanner

1.10. *O bucată de aluminiu ce cîntăreşte* 300 g, *încălzită în prealabil la* 100°C, *este introdusă într-un calorimetru ce conţine* 200 g *de apă la temperatura de* 20°C. *Temperatura finală în calorimetru este de* 39,5°C. *Experienţa este repetată în aceleaşi condiţii pentru fier, zinc şi argint. Temperaturile finale în calorimetru, în fiecare caz în parte sînt, respectiv de* 31,9°C, 29,8°C *şi* 26,2°C.

Folosind aceste date, să se calculeze valorile medii ale căldurilor specifice şi ale capacităţilor calorice atomice ale aluminiului, fierului, zincului şi argintului. Se presupune că izolaţia calorimetrului este perfectă. Masele atomice ale metalelor sînt respectiv: 26,98; 55,85; 65,38; 107,88 $g \cdot mol^{-1}$.

Rezolvare

La încălzirea a m grame de substanţă de la temperatura t_1 la t_2, schimbul de căldură q este:

$$q = m\bar{c}\,\Delta t,$$

în care $\bar{c}$ este căldura specifică medie în intervalul de temperatură Δt.

Pentru cazul folosirii aluminiului:

$$q = m_{H_2O}\,\bar{c}_{H_2O}\,(\Delta t)_1 = m_{Al}\,\bar{c}_{Al}\,(\Delta t)_2,$$

în care $(\Delta t)_1$ este diferenţa între temperatura finală şi iniţială din calorimetru şi $(\Delta t)_2$ — diferenţa între temperatura de echilibru şi temperatura iniţială a metalului.

Pentru $\bar{c}_{H_2O} = 1\ cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$,

se obţine:

$$\bar{c}_{Al} = \frac{m_{H_2O}\,\bar{c}_{H_2O}\,(\Delta t)_1}{m_{Al}\,(\Delta t)_2} = \frac{200(39{,}5 - 20)}{300(100 - 39{,}5)} = 0{,}215\ cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}.$$

În mod asemănător se obţin pentru fier, zinc şi argint rezultatele: 0,117 $cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$; 0,093 $cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$; 0,050 $cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$.

Capacitatea calorică atomică medie, $\bar{C}$ este egală cu:

$$\bar{C} = \bar{c}A,$$

în care A este masa atomică a elementului.

Aplicînd relaţia scrisă se obţin valorile:

$$\bar{C}_{Al} = 5{,}8,\ \bar{C}_{Fe} = 6{,}49,\ \bar{C}_{Zn} = 6{,}08 \text{ şi } \bar{C}_{Ag} = 6{,}04\ cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}.$$

1.11. *Să se calculeze lucrul mecanic maxim pentru un proces de încălzire a unui mol de apă de la* 25°C *la* 50°C, *la presiunea constantă de* 1 atm. *Coeficientul de dilatare termică al apei lichide,* α, *este egal cu* $2{,}1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

Ştiind că $C_p^0 = 18\ cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, *să se calculeze* Q *şi* ΔH.

Rezolvare

Lucrul mecanic maxim efectuat la presiune constantă este egal cu:

$$L = -P(V_f - V_{in}) = -P\,\Delta V.$$

Prin definiţie:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece α este în acest caz independent de temperatură:

$$\alpha = \frac{1}{V_{t_1}} \frac{\Delta V}{\Delta t} \text{ și } \Delta V = \alpha V_{t_1} \Delta t.$$

Deci:

$$L = -P \alpha V_{t_1} \Delta t = -0{,}00228 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 \, \mathrm{d}T = \int_{298}^{323} 18 \, \mathrm{d}T = 450 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.12. *Pentanul are temperatura de fierbere 77,8°C la o presiune de 3,4 atm. Volumele specifice ale lichidului și vaporilor sînt 1,77 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectiv 104,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Entalpia de vaporizare în aceste condiții este 76 $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$. Să se calculeze variația de energie internă la vaporizare.*

Rezolvare

Prin definiție: $H = U + PV$.
Pentru vaporizarea pentanului:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV),$$

sau,

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V,$$

$$\Delta U = \Delta H - P(V_V - V_L).$$

$$P(V_V - V_L) = 3{,}4 \ (104{,}4 - 1{,}77) = 349 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} = 8{,}44 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\Delta U = 76 - 8{,}44 = 67{,}56 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}.$$

1.13. *Considerînd după* Prigogine *și* Defay *funcțiile $u = u(T, v, \xi)$ și $h = (T, P, \xi)$, ξ fiind avansarea reacției, definită diferențial $\mathrm{d}\xi = \mathrm{d}n_i/\nu_i$, să se obțină expresiile diferențiale ale principiului I (sistem închis cu reacție chimică).*

Rezolvare

Diferențialele totale se pot scrie:

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{v,T} \mathrm{d}\xi;$$

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{P,T} \mathrm{d}\xi.$$

Înlocuind în ecuațiile principiului I:

$$\delta q = \mathrm{d}u + P \, \mathrm{d}v,$$

$$\delta q = \mathrm{d}h - v \, \mathrm{d}P.$$

Se obține:

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi} \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right] \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{v,T} \mathrm{d}\xi,$$

$$\delta q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right] \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{P,T} \mathrm{d}\xi.$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd notaţiile:

$$c_{v,\xi} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v,\xi}; \quad c_{P,\xi} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

$$\Delta U_{v,T} = \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{T,v}; \quad \Delta H_{P,T} = \left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

Se obţin expresiile cerute:

$$\delta q = c_{v,\xi}\,\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right]\mathrm{d}v + \Delta U_{v,T}\,\mathrm{d}\xi,$$

$$\delta q = c_{P,\xi}\,\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right]\mathrm{d}P + \Delta H_{P,T}\,\mathrm{d}\xi.$$

1.14. *Utilizînd ecuaţiile diferenţiale din problema* **1.13** *şi funcţia* $v(T, P, \xi)$ *să se obţină relaţii între* $c_{P,\xi}$ *şi* $c_{v,\xi}$, $\Delta H_{P,T}$ *şi* $\Delta U_{v,T}$.

Rezolvare

Diferenţiind funcţia v:

$$\mathrm{d}v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\xi}\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{P,T}\mathrm{d}\xi.$$

Înlocuind în expresia lui δq şi rearanjînd:

$$\delta q = \left[c_{v,\xi} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi} + P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi}\right]\mathrm{d}T +$$

$$+\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\xi} + P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\xi}\right]\mathrm{d}P +$$

$$+\left[\Delta U_{v,T} + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{P,T} + P\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{P,T}\right]\mathrm{d}\xi.$$

Identificînd termenii din această ecuaţie cu cei corespunzători din expresia:

$$\delta q = c_{P,\xi}\,\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right]\mathrm{d}P + \Delta H_{P,T}\,\mathrm{d}\xi,$$

se obţine:

$$c_{P,\xi} = c_{v,\xi} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\xi},$$

$$\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,\xi} - v\right] = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\xi},$$

$$\Delta H_{P,T} = \Delta U_{v,T} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{P,T}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd notaţia:

$$\Delta V_{P,T} = \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

ultima ecuaţie devine:

$$\Delta H_{P,T} = \Delta U_{v,T} + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,\xi} + P\right] \cdot \Delta V_{P,T}.$$

1.15. *Căldura de ardere a heptanului normal, la volum constant, este egală cu* $-1\,148{,}93$ kcal·mol^{-1} *la* 25°C:

$$C_7H_{16}(l) + 11\,O_2(g) = 7CO_2(g) + 8H_2O(l)$$

Să se calculeze căldura de ardere la presiune constantă, ΔH^0_{298}, *considerînd comportare ideală a gazelor şi neglijînd variaţiile de volum ale lichidelor.*

Rezolvare

Se utilizează ultima ecuaţie din problema **1.14.**
În cazul comportării ideale a gazelor se obţine:

$$\Delta H_{P,T} = \Delta U_{v,T} + \Delta \nu RT,$$

în care $\Delta\nu$ este variaţia numărului de moli pentru compuşii gazoşi.
Pentru reacţia dată:

$$\Delta\nu = 7 - 11 = -4.$$

Atunci: $\Delta H^0_{298} = -1\,151{,}3$ kcal·mol^{-1}.

1.16. *Să se calculeze căldura de formare standard a acidului sulfuric conform reacţiei:*

$$S(s) + 2\,O_2(g) + H_2(g) = H_2SO_4(l)$$

indicîndu-se şi o metodă experimentală de determinare a acesteia.

Rezolvare

Deoarece nu este posibil ca prin simpla amestecare a hidrogenului, oxigenului şi a sulfului într-un calorimetru să se obţină acid sulfuric direct, se propune selectarea unor reacţii ce se pot realiza practic şi pentru care se poate determina calorimetric căldura de reacţie.

Au fost alese în acest scop reacţiile (1—4). Reacţia (1) se poate realiza prin oxidarea sulfului cu oxigen, iar reacţia (2) se referă la oxidarea bioxidului de sulf cu oxigen pe catalizator de platină la temperaturi ridicate; căldura de reacţie se poate recalcula pentru temperatura obişnuită. Au fost incluse încă două reacţii necesare (3) şi (4), ale căror entalpii se pot determina calorimetric.

(1) $S(s) + O_2(g) = SO_2(g)$; $(\Delta H^0_{298})_1 = -70{,}96$ kcal.

(2) $SO_2(g) + 1/2\,O_2(g) = SO_3(g)$; $(\Delta H^0_{298})_2 = -23{,}49$ kcal.

(3) $SO_3(g) + H_2O(l) = H_2SO_4(l)$; $(\Delta H^0_{298})_3 = -31{,}14$ kcal.

(4) $H_2(g) + 1/2\,O_2(g) = H_2O(l)$; $(\Delta H^0_{298})_4 = -68{,}32$ kcal.

Aplicînd *legea lui* Hess se obţine:

$$(\Delta H^0_{298})_{H_2SO_4} = (\Delta H^0_{298})_1 + (\Delta H^0_{298})_2 + (\Delta H^0_{298})_3 + (\Delta H^0_{298})_4 = -193{,}91 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.17. *Să se determine căldura de reacție pentru formarea metanului din elemente la presiune constantă:*

$$C(grafit) + 2H_2(g) = CH_4(g);\ (\Delta H^0_{298})'_{CH_4},$$

cunoscînd următoarele călduri de combustie:

(1) $CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l);\ (\Delta H^0_{298})^c_1 = -212{,}80$ kcal.

(2) $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l);\ (\Delta H^0_{298})^c_2 = -68{,}32$ kcal.

(3) $C(grafit) + O_2(g) = CO_2(g);\ (\Delta H^0_{298})^c_3 = -94{,}05$ kcal.

Rezolvare

Se va prezenta metoda coeficienților nedeterminați pentru calculul lui $(\Delta H^0_{298})'_{CH_4}$.

— Se scriu reacțiile în forma convențională

$$(1) - CH_4(g) - 2O_2(g) + CO_2(g) + 2H_2O(l) = 0 \quad ;\ (\Delta H^0_{298})^c_1.$$

$$(2) - H_2(g) - 1/2O_2(g) + H_2O(l) = 0 \quad ;\ (\Delta H^0_{298})^c_2.$$

$$(3) - C(grafit) - O_2(g) + CO_2(g) = 0 \quad ;\ (\Delta H^0_{298})^c_3.$$

$$-C(grafit) - 2H_2(g) + CH_4(g) = 0 \quad ;\ (\Delta H^0_{298})^f,$$

utilizînd semnul minus pentru substanțele din membrul stîng ale reacțiilor.

— Se multiplică ecuațiile (*1*), (*2*) și (*3*) cu coeficienții λ_1, λ_2 și respectiv λ_3, care pot lua valori pozitive sau negative:

$$(1) - \lambda_1 CH_4(g) - 2\lambda_1 O_2(g) + \lambda_1 CO_2(g) + 2\lambda_1 H_2O(l) = 0;\ \lambda_1(\Delta H^0_{298})^c_1$$

$$(2) - \lambda_2 H_2(g) - 1/2\lambda_2 O_2(g) + \lambda_2 H_2O(l) = 0 \quad ;\ \lambda_2(\Delta H^0_{298})^c_2$$

$$(3) - \lambda_3 C(grafit) - \lambda_3 O_2(g) + \lambda_3 CO_2(g) = 0 \quad ;\ \lambda_3(\Delta H^0_{298})^c_3$$

$$-C(grafit) - 2H_2(g) + CH_4(g) = 0 \quad ;\ (\Delta H^0_{298})^f.$$

— Căldura de reacție căutată va fi:

$$(\Delta H^0_{298})'_{CH_4} = \lambda_1(\Delta H^0_{298})^c_1 + \lambda_2(\Delta H^0_{298})^c_2 + \lambda_3(\Delta H^0_{298})^c_3,$$

cu condiția ca prin însumarea reacțiilor (1), (2) și (3) să se obțină reacția a cărei căldură se determină.

— Se determină coeficienții λ_1, λ_2 și λ_3 din ecuații de bilanț al numărului de moli pentru diferiții compuși (între reacțiile 1, 2, 3 și cea a cărei căldură se caută), ceea ce decurge din condiția de mai sus:

— bilanț pentru CH_4 : $\lambda_1 = -1$;

— bilanț pentru H_2 : $\lambda_2 = 2$;

— bilanț pentru C : $\lambda_3 = 1$.

— Se determină $(\Delta H^0_{298})_f$:

$$(\Delta H^0_{298})'_{CH_4} = -(\Delta H^0_{298})^c_1 + 2(\Delta H^0_{298})^c_2 + (\Delta H^0_{298})^c_3 = -17{,}89 \text{ kcal.}$$

Observație: Ecuațiile de bilanț de număr de moli pot fi scrise pentru oricare din substanțele implicate în reacții. Este de preferat să se aleagă compuși implicați în cît mai puține reacții pentru a se obține ecuații (respectiv un sistem de ecuații) cît mai simple. Ca exercițiu suplimentar, să se determine λ_1, λ_2 și λ_3 utilizînd bilanțuri pentru O_2, H_2O și CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda de rezolvare prezentată se bazează de fapt pe o relație matriceală din algebra liniară. Astfel, dacă o reacție este o combinație liniară a r reacții independente (toate cele $r + 1$ reacții implicînd c substanțe chimice) există relația:

$$\nu_i = \sum_{j=1}^{r} \lambda_j \nu_{ji}; \quad (i = 1, 2, ..., c),$$

sau în scriere matriceală $\| \nu_i \|^T = \| \lambda_j \|^T \| \nu_{ji} \|$,
în care ν_{ji} sînt elementele matricei $\| \nu_{ji} \|$, egale cu coeficienții stoechiometrici ai celor c substanțe în cele r reacții independente (negativi pentru reactanți, pozitivi pentru produși și zero pentru neparticipanți). ν_i sînt elementele vectorului $\| \nu_i \|$ reprezentînd coeficienții stoechiometrici ai reacției de combinație liniară a celor r reacții. λ_j sînt elementele vectorului $\| \lambda_j \|$ ai coeficienților nedeterminați, diferiți de zero, prin care se realizează combinarea liniară. În cazul reacțiilor din problemă:

Compus i / Reacție j	C	H_2	O_2	H_2O	CO_2	CH_4
1	0	0	−2	2	1	−1
2	0	−1	−1/2	1	0	0
3	−1	0	−1	0	1	0
ν_i	−1	−2	0	0	0	1

Atunci relația matriceală devine:

$$\begin{Vmatrix} -1 \\ -2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{Vmatrix}^T = \| \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \| \cdot \begin{Vmatrix} 0 & 0 & -2 & 2 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & -1/2 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \end{Vmatrix}$$

Din trei ecuații independente (deoarece matricea $\| \nu_{ji} \|$ are rang 3) rezultă: $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = 2$ și $\lambda_3 = 1$, T indică transpunerea.

1.18. *Să se calculeze cantitatea de căldură degajată la arderea a* 1 m^3 *de metan, măsurat în condiții normale* (0°C, 1 atm)

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightleftarrows CO_2(g) + 2H_2O \ (g)$$

Se cunosc căldurile de formare ale substanțelor:

Substanța	$CH_4(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$(\Delta H^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}	−17,889	−94,052	−57,798

Rezolvare

Aplicînd *legea lui* Hess, căldura de reacție este:

$$\Delta H^0_T = \sum_{Pr} \nu_i \{\Delta H^0_T\}^f - \sum_{R} \nu_i \{\Delta H^0_T\}^f,$$

în care primul termen este o sumare referitoare la produșii de reacție (Pr), iar al doilea la reactanți (R). ν_i sînt coeficienții stoechiometrici.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru reacția dată rezultă:

$$\Delta H^0_{298} = 2(\Delta H^0_{298})^f_{H_2O} + (\Delta H^0_{298})^f_{CO_2} - (\Delta H^0_{298})^f_{CH_4} = 191{,}76 \text{ kcal}.$$

Deoarece 1 m³ de metan, măsurat în condiții normale conține $n = \frac{1\,000}{22{,}4}$ moli, cantitatea de căldură degajată la arderea lui este:

$$q = n \cdot \Delta H^0_{298} = \frac{1\,000}{22{,}4} \cdot (-191{,}76) = -8\,560 \text{ kcal}.$$

1.19. *Să se calculeze căldura necesară reducerii oxidului cromic,* Cr_2O_3, *cu carbon, atunci cînd se cunosc căldurile de formare ale substanțelor:*

Substanța	$Cr_2O_3(s)$	$CO(g)$
$(\Delta H^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}	−269,7	−26,4

Rezolvare

Reacția de reducere a oxidului cromic este:

$$Cr_2O_3(s) + 3C(s) = 2Cr(s) + 3CO(g)$$

Căldura de reacție, folosind căldurile de formare este egală cu:

$$\Delta H^0_{298} = 3(\Delta H^0_{298})^f_{CO} - (\Delta H^0_{298})^f_{Cr_2O_3} = 3(-26{,}4) + 269{,}7 = 190{,}5 \text{ kcal}.$$

1.20. *Să se calculeze efectul termic al reacției:*

$$2CO(g) + 4H_2(g) = H_2O(l) + C_2H_5OH(l)$$

cunoscîndu-se căldurile de combustie la 298°K:

Substanța	$CO(g)$	$H_2(g)$	$C_2H_5OH(l)$
$(\Delta H^0_{298})^c$, kcal · mol^{-1}	−67,640	−68,32	−327,22

Rezolvare

Reacțiile corespunzătoare combustiei substanțelor sînt:

(1) $CO(g) + 1/2\ O_2(g) = CO_2(g)$; $(\Delta H^0_{298})^c_1 = -67{,}64$ kcal.

(2) $H_2(g) + 1/2\ O_2(g) = H_2O(l)$; $(\Delta H^0_{298})^c_2 = -68{,}320$ kcal.

(3) $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$;

$(\Delta H^0_{298})^c_3 = -327{,}220$ kcal.

Folosind metoda coeficienților nedeterminați, căldura de reacție este:

$$\Delta H^0_{298} = 2(\Delta H^0_{298})^f_1 + 4(\Delta H^0_{298})^c_2 - (\Delta H^0_{298})^c_3 = -81{,}34 \text{ kcal}$$

Căldura de reacție se poate calcula și pe baza relației:

$$\Delta H^0_T = \sum_R \nu_i (\Delta H^0_T)^c_i - \sum_{Pr} \nu_i (\Delta H^0_T)^f_i,$$

în care primul termen reprezintă o sumare referitoare la reactanți (R), iar al doilea la produșii de reacție (Pr) · ν_i reprezintă coeficienții stoechiometrici. Deci:

$$\Delta H^0_{298} = 4(\Delta H^0_{298})^f_{H_2} + 2(\Delta H^0_{298})^c_{CO} - (\Delta H^0_{298})^c_{C_2H_5OH}$$

Scanned with OKEN Scanner

1.21. *Ce eroare de calcul se introduce la determinarea căldurii de formare standard a butanului normal, dacă entalpia de combustie standard a acestuia este determinată cu o eroare de 0,2%. Se dau căldurile de combustie ale următoarelor substanțe:*

$C_4H_{10}(g) + 13/2O_2(g) = 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$; $(\Delta H^0_{298})^c = -687{,}982$ kcal.

$C(\text{grafit}) + O_2(g) = CO_2(g)$; $(\Delta H^0_{298})^c = -94{,}0518$ kcal.

$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l)$; $(\Delta H^0_{298})^c = -68{,}3174$ kcal.

Rezolvare

Reacția de formare a butanului normal este:

$$4C(\text{grafit}) + 5H_2(g) = C_4H_{10}(g)$$

Folosind căldurile de ardere ale substanțelor ce participă la reacție, căldura de formare a butanului este egală cu:

$$(\Delta H^0_{298})^f_{C_4H_{10}} = 4(\Delta H^0_{298})^c_C + 5(\Delta H^0_{298})^c_{H_2} - (\Delta H^0_{298})^c_{C_4H_{10}} = -29{,}812 \text{ kcal.}$$

O eroare de 0,2% la determinarea căldurii de combustie a *n*-butanului reprezintă 1,4 kcal.

O eroare de 1,4 kcal pentru căldura de formare a *n*-butanului reprezintă 4,7%.

1.22. *Să se calculeze căldura de transformare a sulfului monoclinic în sulf rombic, la temperatura de* 25°C, *cunoscînd căldurile standard pentru reacțiile:*

(1) $S(\text{monoclinic}) + O_2(g) = SO_2(g)$; $(\Delta H^0_{298})_1 = -71{,}03$ kcal.

(2) $SO_2(g) = S(\text{rombic}) + O_2(g)$; $(\Delta H^0_{298})_2 = 70{,}96$ kcal.

Rezolvare

Deși procesul decurge în mod spontan la temperatura de 25°C, transformarea are loc cu viteză prea mică pentru a putea fi determinată prin măsurători calorimetrice. Cunoscîndu-se însă căldurile de reacție ale proceselor (1) și (2), se poate calcula căldura de transformare alotropă:

$$S(\text{monoclinic}) \rightarrow S(\text{rombic})$$

$$\Delta H^0_{298} = (\Delta H^0_{298})_1 + (\Delta H^0_{298})_2 = -0{,}07 \text{ kcal.}$$

În condiții identice, starea alotropă cu densitatea cea mai mare necesită o cheltuială de energie mai mare pentru a separa atomii, deci căldura oricărei reacții ce implică această stare va fi mai mică. Sulful rombic este mai dens la 25°C decît sulful monoclinic. Se observă că și $|(\Delta H^0_{298})_2| < |(\Delta H^0_{298})_1|$.

1.23. *Se cunosc următoarele călduri de reacție la* 298°K *și presiune standard:*

(1) $1/2Br_2(l) \rightleftharpoons Br(g)$; $(\Delta H^0_{298})_1 = 26{,}7$ kcal.

(2) $1/2H_2(g) \rightleftharpoons H(g)$; $(\Delta H^0_{298})_2 = 52{,}1$ kcal.

(3) $1/2H_2(g) + 1/2Br_2(l) \rightleftharpoons HBr(g)$; $(\Delta H^0_{298})_3 = -8{,}7$ kcal.

(4) $1/2I_2(s) \rightleftharpoons I(g)$; $(\Delta H^0_{298})_4 = 25{,}5$ kcal.

Scanned with OKEN Scanner

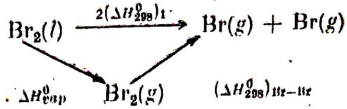
Căldura de vaporizare a bromului (Br_2) *este* 7,4 kcal · mol^{-1}, *căldura de sublimare a iodului* (I_2), 14,9 kcal · mol^{-1}, *iar căldura de desfacere a legăturii* H — I *este* 70,5 kcal [$(\Delta H^0_{298})_5$].

a) Să se calculeze energiile legăturilor Br — Br, I—I, H—Br.

b) Să se calculeze entalpia standard de formare a acidului iodhidric din $H_2(g)$ *și* $I_2(s)$.

Rezolvare

a) Conform *legii lui* Hess aplicată la următorul ciclu:



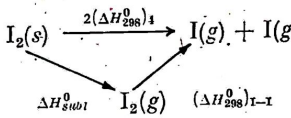
rezultă:

$$2(\Delta H^0_{298})_1 = \Delta H^0_{vap} + (\Delta H^0_{298})_{Br-Br}$$

și

$$(\Delta H^0_{298})_{Br-Br} = 2(\Delta H^0_{298})_1 - \Delta H^0_{(vap)} = 2 \cdot 26{,}7 - 7{,}4 = 46{,}0 \text{ kcal.}$$

În mod asemănător:



$$2(\Delta H^0_{298})_4 = \Delta H^0_{subl} + (\Delta H^0_{298})_{I-I}$$

$$(\Delta H^0_{298})_{I-I} = 2 \cdot 25{,}5 - 14{,}9 = 36{,}1 \text{ kcal.}$$

Pentru a afla energia legăturii H — Br se face următoarea combinație:

$$(\Delta H^0_{298})_{H-Br} = (\Delta H^0_{298})_1 + (\Delta H^0_{298})_2 - (\Delta H^0_{298})_3 = 87{,}5 \text{ kcal.}$$

b) Reacția de formare a acidului iodhidric este:

$$1/2H_2(g) + 1/2I_2(s) = HI(g)$$

Pentru aplicarea *legii lui* Hess se pot folosi reacțiile:

(2) $1/2\ H_2(g) = H(g)$

(4) $1/2\ I_2(s) = I(g)$

(5) $HI(g) = H(g) + I(g)$

Atunci:

$$(\Delta H^0_{298})_{HI} = (\Delta H^0_{298})_2 + (\Delta H^0_{298})_4 - (\Delta H^0_{298})_5 = 7{,}1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.24. *Se cunosc căldurile de formare standard pentru reacțiile:*

(1) $C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$; $(\Delta H^0_{298})_1 = -17{,}9$ kcal · mol^{-1}.

(2) $2C(s) + 3H_2(g) = C_2H_6(g)$; $(\Delta H^0_{298})_2 = -20{,}2$ kcal · mol^{-1}.

(3) $2C(s) + 2H_2(g) = C_2H_4(g)$; $(\Delta H^0_{298})_3 = 12{,}6$ kcal · mol^{-1}.

(4) $2C(s) + H_2(g) = C_2H_2(g)$; $(\Delta H^0_{298})_4 = 54{,}2$ kcal · mol^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

Căldurile de disociere a moleculei de H_2 *şi de sublimare a* C(*s*) *sînt în aceleaşi condiţii:*

(5) $1/2H_2(g) = H(g)$; $(\Delta H^0_{298})_5 = 51$ kcal · mol^{-1}.

(6) $C(s) = C(g)$; $(\Delta H^0_{298})_6 = 170$ kcal · mol^{-1}.

Să se calculeze:

a) căldurile de reacţie ale celor 4 compuşi la formarea acestora din atomi;
b) energiile legăturilor C—H, C—C, C=C şi C≡C.

Rezolvare

Pentru metan se utilizează reacţiile:

(1) $C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$; $(\Delta H^0_{298})_1$.

(6) $C(s) = C(g)$; $(\Delta H^0_{298})_6$.

(5) $1/2H_2(g) = H(g)$; $(\Delta H^0_{298})_5$.

$C(g) + 4H(g) = CH_4(g)$; $(\Delta H^0_{298})_{CH_4}$.

Prin metoda coeficienţilor nedeterminaţi rezultă:

$$(\Delta H^0_{298})_{CH_4} = (\Delta H^0_{298})_1 - (\Delta H^0_{298})_6 - 4(\Delta H^0_{298})_5 = -391{,}9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

În metan sînt 4 legături C—H. Atunci energia unei legături C—H este:

$$(\Delta H^0_{298})_{C-H} = -\frac{(\Delta H^0_{298})_{CH_4}}{4} = \frac{391{,}9}{4} \cong 98 \text{ kcal}.$$

Analog pentru etan utilizînd reacţia de formare a acestuia, şi reacţia

$$2C(g) + 6H(g) = C_2H_6(g); \quad (\Delta H^0_{298})_{C_2H_6},$$

rezultă:

$$(\Delta H^0_{298})_{C_2H_6} = (\Delta H^0_{298})_2 - 2(\Delta H^0_{298})_6 - 6(\Delta H^0_{298})_5 \cong -666 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

După scăderea valorii corespunzătoare celor 6 legături C—H, rezultă:

$$(\Delta H^0_{298})_{C-C} = -(\Delta H^0_{298})_{C_2H_6} - 6(\Delta H^0_{298})_{C-H} = +666 - 6 \cdot 98 = 78 \text{ kcal}.$$

Pentru etilenă:

$$2C(g) + 4H(g) = C_2H_4(g); \quad (\Delta H^0_{298})_{C_2H_4},$$

$$(\Delta H^0_{298})_{C_2H_4} = (\Delta H^0_{298})_3 - 2(\Delta H^0_{298})_6 - 4(\Delta H^0_{298})_5 = -531{,}4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

şi

$$(\Delta H^0_{298})_{C=C} = -(\Delta H^0_{298})_{C_2H_4} - 4(\Delta H^0_{298})_{C-H} = 531{,}4 - 4 \cdot 98 \cong 139 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pentru acetilenă:

$$2C(g) + 2H(g) = C_2H_2(g); \quad (\Delta H^0_{298})_{C_2H_2},$$

$$(\Delta H^0_{298})_{C_2H_2} = (\Delta H^0_{298})_4 - 2(\Delta H^0_{298})_6 - 2(\Delta H^0_{298})_5 \cong -388 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

şi

$$(\Delta H^0_{298})_{C\equiv C} = -(\Delta H^0_{298})_{C_2H_2} - 2(\Delta H^0_{298})_{C-H} = 388 - 2 \cdot 98 = 192 \text{ kcal}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.25. *Să se calculeze căldura de formare a etanolului și să se compare valoarea calculată cu cea obținută experimental:*—56 950 cal · mol^{-1}. *Se cunosc entalpiile standard de formare a elementelor în stare gazoasă și energiile de legătură:*

Elementul	H(*g*)	O(*g*)	C(*g*)	
$(\Delta H^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}	52,089	59,159	170,4	
Legătura	C—C	O—H	C—H	C—O
Energia de legătură, kcal	81,8	110,6	95,5	82,3

Rezolvare

Din punct de vedere termodinamic, se poate presupune că formarea etanolului are loc prin transformarea substanțelor în gaze monoatomice și apoi combinarea lor. Primul proces implică energiile de rupere a legăturilor, al doilea, energiile de formare a noi legături. Deci:

$$(\Delta H^0_{298})^f_{C_2H_5OH} = [6(\Delta H^0_{298})_H + (\Delta H^0_{298})_O + 2(\Delta H^0_{298})_C] -$$
$$- [5(\Delta H^0_{298})_{C-H} + (\Delta H^0_{298})_{C-C} + (\Delta H^0_{298})_{C-O} + (\Delta H^0_{298})_{O-H}] =$$
$$= -59{,}707 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Prin comparare cu valoarea determinată experimental, se obține o eroare de calcul, prin metoda energiilor de legătură, de 4,8%.

Observație. Erorile se datoresc valorilor inexacte ale căldurilor de vaporizare, lipsei de precizie a valorilor energiilor de legătură și faptului că presupunerea adoptată, potrivit căreia legăturile sînt identice în compuși diferiți, nu este decît foarte rar exactă.

1.26. *Experimental s-au obținut următoarele valori ale capacității calorice a fluorurii de magneziu:*

Temperatura, °C	300	400	500
C_P^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}	16,75	17,99	19,22

a) Să se exprime dependența capacității calorice față de temperatură printr-o funcție empirică de forma;

$$C_P^0 = a + bT + cT^2.$$

b) Să se calculeze cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi 1 kg *de fluorură de magneziu de la* 300°C *la* 500°C.

$$M_{MgF_2} = 62{,}3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Rezolvare

a) Folosind datele problemei, se pot scrie ecuațiile:

$16{,}75 = a + 573{,}2\, b + (573{,}2)^2 c;$

$17{,}99 = a + 673{,}2\, b + (673{,}2)^2 c;$

$19{,}22 = a + 773{,}2\, b + (773{,}2)^2 c.$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvînd sistemul de ecuații, se obțin necunoscutele a, b, c:

$$a = 10{,}508;\ b = 1{,}01 \cdot 10^{-2};\ c = 1{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

În concluzie, ecuația ce exprimă dependența capacității calorice de temperatură, în intervalul 300—500°C este:

$$C_P^0 = 10{,}508 + 1{,}01 \cdot 10^{-2}\, T + 1{,}5 \cdot 10^{-6}\, T^2.$$

b) Considerînd relația $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_P$, pentru 1 mol de fluorură de magneziu se poate scrie:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P^0\, \mathrm{d}T = \int_{573{,}2}^{773{,}2} (10{,}508 + 1{,}01 \cdot 10^{-2}\, T + 1{,}5 \cdot 10^{-6}\, T^2)\, \mathrm{d}T =$$

$$= 3{,}6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta h = n \cdot \Delta H = \frac{g}{M} \cdot \Delta H = \frac{1\,000}{62{,}3} \cdot 3{,}6 = 57{,}8 \text{ kcal}.$$

Observație. Pentru un calcul mai exact al valorilor a, b, c se recomandă folosirea mai multor date experimentale și metoda regresiei multiliniare (vezi cap. 10).

1.27. *Să se calculeze variația de entalpie la încălzirea unui mol de oxid de magneziu de la 298 la 1298 K. Se cunoaște*

$$C_{P_{MgO}}^0 = 10{,}86 + 1{,}19 \cdot 10^{-3}\, T - 2{,}08 \cdot 10^5\, T^{-2},\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Rezolvare

Știind că: $\Delta H^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_P^0\, \mathrm{d}T$, atunci:

$$H_{1298}^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{1298} (10{,}86 + 1{,}19 \cdot 10^{-3}\, T - 2{,}08 \cdot 10^5 T^{-2}\, \mathrm{d}T =$$

$$= 11{,}310 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.28. *Să se calculeze căldura de combustie a hidrogenului la* 400°C, *cunoscîndu-se următoarele date:*

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l);\ \Delta H_{298}^0 = -136\,635 \text{ cal}$$

$$H_2O(l) = H_2O(g);\ \Delta H_{373}^0 = 9\,725 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Tabelul 1.3

Substanța	C_P^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}	*Intervalul de temperatură*, K
$O_2(g)$	$6{,}0954 + 3{,}2533 \cdot 10^{-3}\, T - 10{,}171 \cdot 10^{-7}\, T^2$	273 — 2 000
$H_2(g)$	$6{,}9469 - 0{,}1999 \cdot 10^{-3}\, T + 4{,}808 \cdot 10^{-7}\, T^2$	273 — 2 000
$H_2O(l)$	18,016	298
$H_2O(g)$	$7{,}1873 + 2{,}3733 \cdot 10^{-3}\, T + 2{,}084 \cdot 10^{-7}\, T^2$	273 — 2 000

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare.

Legea lui Kirchhoff permite calcularea căldurii de reacție la o temperatură, $\Delta H^0_{T_2}$, atunci cînd se cunoaște căldura de reacție la o altă temperatură, $\Delta H^0_{T_1}$ și dependența capacităților calorice de temperatură.

$$\Delta H^0_{T_2} = \Delta H^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C^0_P \, dT,$$

în care ΔC^0_P reprezintă variația stoechiometrică a capacității calorice:

$$\Delta C^0_P = \sum_{Pr} \nu_i (C^0_P)_i - \sum_{R} \nu_i (C^0_P)_i.$$

Deoarece în intervalul de temperatură dat are loc vaporizarea apei, relația devine:

$$\Delta H^0_{673} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{373} (\Delta C^0_P)\, dT + 2\Delta H^0_{vap} + \int_{373}^{673} (\Delta C^0_P)\, dT =$$

$$= \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{373} [2 \cdot (C^0_P)^l_{H_2O} - 2(C^0_P)_{H_2} - (C^0_P)_{O_2}] dT +$$

$$+ 2\Delta H^0_{vap} + \int_{373}^{673} [2 \cdot (C^0_P)^g_{H_2O} - 2(C^0_P)_{H_2} - (C^0_P)_{O_2}]\, dT = -117{,}4 \text{ kcal}.$$

1.29. *Să se calculeze efectul termic al reacției*

$$SO_2(g) + 1/2O_2(g) = SO_3(g)$$

la temperatura de 600°C, *cunoscîndu-se datele din tabelul* 1.4.

Tabelul 1.4

Substanța	$(\Delta H^0_{298})^f$, cal	C^0_P, cal · mol^{-1} · K^{-1}	*Intervalul de temperatură*, K
$SO_3(g)$	−94 450	$8{,}20 + 10{,}236 \cdot 10^{-3}\, T$	273 — 2 000
$SO_2(g)$	−70 960	$8{,}12 + 6{,}825 \cdot 10^{-3}\, T - 2{,}103 \cdot 10^{-6} T^2$	273 — 2 000
$O_2(g)$	0	$6{,}0954 + 3{,}2533 \cdot 10^{-3}\, T - 10{,}171 \cdot 10^{-7} T^2$	273 — 2 000

Rezolvare

Conform legii lui Kirchhoff:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T} \Delta C^0_P \, dT.$$

$$\Delta H^0_{T_1} = \Delta H^0_{298} = -94\,450 + 70\,960 = -23\,490 \text{ cal}.$$

$$\Delta C^0_P = (C^0_P)_{SO_3} - (C^0_P)_{SO_2} - 1/2\,(C^0_P)_{O_2} = -3{,}13 + 1{,}783 \cdot 10^{-3}\, T +$$

$$+ 1{,}086 \cdot 10^{-6} T^2.$$

$$\Delta H^0_{873} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{873} \Delta C^0_P \, dT = -24\,034 \text{ cal}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.30. *Să se calculeze variația de entalpie la* 1000K, *pentru reacția:*

$$Cr_2O_3(s) + 3C(gr) = 2Cr(s) + 3CO\,(g);\ \Delta H^0_{298} = 190\,300 \text{ cal.}$$

Se utilizează datele din tabelul 1.5.

Tabelul 1.5

Substanța	$C^0_p \cdot$ cal $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ K^{-1}	*Intervalul de temperatură*, K
CO(g)	$6{,}25 + 0{,}90 \cdot 10^{-3}\,T - 0{,}11 \cdot 10^5\,T^{-2}$	273 — 2 000
Cr (s)	$5{,}84 + 2{,}36 \cdot 10^{-3}\,T - 0{,}88 \cdot 10^5\,T^{-2}$	273 — 2 000
Cr_2O_3(s)	$28{,}53 + 2{,}20 \cdot 10^{-3}\,T - 3{,}74 \cdot 10^5\,T^{-2}$	273 — 2 000
C(grafit)	$2{,}673 + 2{,}617 \cdot 10^{-3}\,T - 1{,}169 \cdot 10^5\,T^{-2}$	273 — 1 400

Rezolvare

Conform legii lui Kirchhoff:

$$\Delta H^0_{1000} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{1\,000} \Delta C^0_P\,dT.$$

$$\Delta C^0_P = \sum_{Pr} \nu_i\,(C^0_P)_i - \sum_{R} \nu_i\,(C^0_P)_i = 2(C^0_P)_{Cr} + 3(C^0_P)_{CO} - (C^0_P)_{Cr_2O_3} -$$

$$- 3(C^0_P)_C = -6{,}119 - 2{,}391 \cdot 10^{-3}\,T + 5{,}157 \cdot 10^5\,T^{-2}.$$

Deci: $\Delta H^0_{1000} = 185\,314$ cal.

1.31. *Să se calculeze variația de entalpie la reducerea bioxidului de siliciu cu carbon la temperaturile de* 848, 1700, 1743, 1990 *și peste* 1990 K, *ținînd cont de transformările ce au loc:*

(1) SiO_2 (cuarț α) = SiO_2 (cuarț β); $(\Delta H^0_{848})_1 = 290$ cal.

(2) Si(s) = Si(l); $(\Delta H^0_{1700})_2 = 11\,100$ cal.

(3) SiO_2 (cuarț β) = SiO_2 (cristobalit β); $(\Delta H^0_{1743})_3 = 1\,450$ cal.

(4) SiO_2 (cristobalit β) = SiO_2(l); $(\Delta H^0_{1990})_4 = 2\,000$ cal.

Se cunoaște entalpia standard de reacție și variația stoechiometrică a capacităților calorice (tabelul 1.6).

Tabelul 1.6.

ΔC^0_p, cal $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ K^{-1}	*Intervalul de temperatură*, K
$-0{,}05 - 7{,}72 \cdot 10^{-3}\,T + 5{,}59 \cdot 10^5\,T^{-2}$	298 — 848
$-3{,}24 - 1{,}46 \cdot 10^{-3}\,T + 2{,}89 \cdot 10^5\,T^{-2}$	848 — 1700
$0{,}76 - 8{,}28 \cdot 10^{-3}\,T + 6{,}68 \cdot 10^5\,T^{-2}$	1 700 — 1 743
$-5{,}11 - 0{,}58 \cdot 10^{-3}\,T + 12{,}95 \cdot 10^5\,T^{-2}$	1 743 — 1 990
$-5{,}0 - 0{,}08 \cdot 10^{-3}\,T + 4{,}0 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	> 1 990

(5) $SiO_2(s) + 2C(s) = Si(s) + 2CO(g);\ \Delta H^0_{298} = 155\,500$ cal.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Reacția de reducere a bioxidului de siliciu între temperaturile 298 și 848 K este:

(5) SiO_2 (cuarț α) $(s) + 2C(s) = Si(s) + 2CO(g)$

$$(\Delta H^0_{848})_5 = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{848} \Delta C^0_{P(298-848)}\, dT = 152\,200 \text{ cal.}$$

La 848 K are loc transformarea:

(1) SiO_2(cuarț α) = SiO_2(cuarț β); $(\Delta H^0_{848})_1 = 290$ cal.

Reacția de reducere la temperatura de 848 K care se poate obține din diferențe între ecuațiile (5) și (1) este:

(6) SiO_2 (cuarț β) $+ 2C(s) = Si(s) + 2CO(g)$

Deci conform *legii* lui H e s s:

$$(\Delta H^0_{848})_6 = (\Delta H^0_{848})_5 - (\Delta H^0_{848})_1 = 152\,200 - 290 = 151\,910 \text{ cal.}$$

$$(\Delta H^0_{1\,700})_6 = (\Delta H^0_{848})_6 + \int_{848}^{1\,700} \Delta C^0_{P(848-1\,700)}\, dT = 148\,730 \text{ cal.}$$

La 1700 K are loc topirea siliciului cu o variație de căldură egală cu 11 100 cal. Reacția între 1700 K și 1743 K este:

(7) SiO_2 (cuarț β) $+ 2C(s) = Si(l) + 2CO(g)$

$(\Delta H^0_{1\,700})_7$ se calculează în mod analog cu cazul precedent:

$$(\Delta H^0_{1\,700})_7 = (\Delta H^0_{1\,700})_6 + (\Delta H^0_{1\,700})_2 = 148\,730 + 11\,100 = 159\,830 \text{ cal.}$$

$$(\Delta H^0_{1\,743})_7 = (\Delta H^0_{1\,700})_7 + \int_{1\,700}^{1\,743} \Delta C^0_{P(1\,700-1\,743)}\, dT = 159\,264 \text{ cal.}$$

Ținînd cont că la 1743 K are loc transformarea:

SiO_2 (cuarț β) = SiO_2 (cristobalit β); $(\Delta H^0_{1\,743})_3 = 1\,450$ cal.

reacția de reducere între 1743 K și 1990 K este:

(8) SiO_2 (cristobalit β) $+ 2C(s) = Si(l) + 2CO(g)$

Deci:

$$(\Delta H^0_{1\,743})_8 = (\Delta H^0_{1\,743})_7 - (\Delta H^0_{1\,743})_3 = 159\,264 - 1\,450 = 157\,814 \text{ cal.}$$

și:

$$(\Delta H^0_{1\,990})_8 = (\Delta H^0_{1\,743}) + \int_{1\,743}^{1\,990} \Delta C^0_{P(1\,743-1\,990)}\, dT = 156\,227 \text{ cal.}$$

Deoarece la 1990 K bioxidul de siliciu se topește:

$$(\Delta H^0_{1\,990})_9 = (\Delta H^0_{1\,990})_8 - (\Delta H^0_{1\,990})_4 = 156\,227 - 2\,000 = 154\,227 \text{ cal.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru temperaturi mai mari decît 1990 K, reacția este:

(9) $SiO_2(l) + 2C(s) = Si(l) + 2CO(g)$

și

$$(\Delta H^0_T)_0 = (\Delta H^0_{1\,990})_0 + \int_{1\,990}^{T} \Delta C^0_{P(1\,990-T)}\, dT =$$

$$= 164\,134 - 5T - 0{,}04 \cdot 10^{-3} T^2 + 4{,}0 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

1.32. *Să se calculeze temperatura de ardere (temperatura flăcării) la combustia completă a* CO, *la presiune constantă de* 1 atm.

a) cu O_2 *pur*;

b) cu cantitatea teoretică de aer.

Se utilizează datele din tabelul 1.7.

Tabelul 1.7

Substanța	$(\Delta H^0_{298})^f$. kcal · mol^{-1}	C^0_P · cal · mol^{-1} · K^{-1}
N_2	0	$6{,}06 + 1{,}07 \cdot 10^{-3}\, T$
CO	−26,416	—
CO_2	−94,050	$10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3}\, T - 2{,}04 \cdot 10^5 T^{-2}$

Rezolvare

Pentru a calcula temperatura de flacără la presiune constantă (T_c) se consideră că reacția are loc în două etape:

(1) Reactanți (T_0, P) → Produși (T_0, P); $\Delta H^0_{T_0}$.

(2) Produși (T_0, P) → Produși (T_c, P); $\Delta H^0 = \int_{T_0}^{T_c} \sum_{Pr} \nu_i (C^0_P)_i\, dT$,

în care $\sum_{Pr} \nu_i (C^0_P)_i$ este suma produselor între numărul de moli și capacitățile calorice la presiune constantă ale produșilor de ardere (Pr).

Pentru întregul proces:

(3) Reactanți (T_0, P) → Produși (T_c, P),

considerînd că transformarea este adiabatică (se neglijează pierderile prin conducție și radiație), se poate scrie:

$$\Delta H^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T_c} \sum_{Pr} \nu_i (C^0_P)_i\, dT = 0.$$

a) Arderea cu O_2 pur are loc conform cu reacția:

$$CO(g) + 1/2\, O_2(g) = CO_2(g)$$

cu $\Delta H^0_{298} = (H^0_{298})_{CO_2} - (\Delta H^0_{298})_{CO}$.

$$\Delta H^0_{298} = -94\,050 + 26\,416 = -67\,634 \text{ cal.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Atunci:

$$67\,634 = \int_{298}^{T_c} (C_P^0)_{CO_2}\, dT = 10{,}55\,(T_c - 298) + 1{,}08 \cdot 10^{-3}\,(T_c^2 - 298^2) +$$

$$+ 2{,}04 \cdot 10^{+5}\,(T_c^{-1} - 298^{-1}).$$

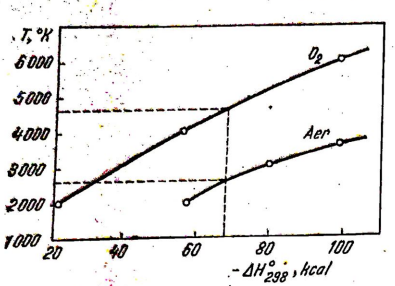


Fig. 1.3.

Calculul lui T_c din această relație este dificil. Este recomandabilă rezolvarea grafică: se dau diverse valori lui T, obținîndu-se diferite valori pentru $-\Delta H^0_{298}$. Se reprezintă grafic $-\Delta H^0_{298}$ funcție de T. Prin interpolare, la $-\Delta H^0_{298} = 67{,}65$ kcal se obține $T_c = 4600$ K. (Pentru calculul numeric vezi cap. 10.)

b) Arderea cu cantitate teoretică de aer, aduce în sistem încă 1,88 mol N_2:

$$CO(g) + 0{,}5\ O_2(g) + 1{,}88 N_2(g) = CO_2(g) + 1{,}88\ N_2(g)$$

$$\Sigma \nu_i\,(C_P^0)_i = \nu_{CO_2}\,(C_P^0)_{CO_2} + \nu_{N_2}\,(C_P^0)_{N_2} = 23{,}05 + 4{,}08 \cdot 10^{-3}\ T - 2{,}04 \cdot 10^5\ T^{-2}.$$

Se obține astfel:

$$\Delta H^0_{298} = \int_{298}^{T_c} \Sigma\, \nu_i\,(C_P^0)_i\, dT,$$

sau

$$67\,634 = \int_{298}^{T_c} (23{,}05 + 4{,}08 \cdot 10^{-3}\ T - 2{,}04 \cdot 10^5\, T^{-2})\, dT,$$

$$67\,634 = 23{,}05\,(T_c - 298) + 2{,}04 \cdot 10^{-3}\,(T_c^2 - 298^2) +$$

$$+ 2{,}04 \cdot 10^5\,(T_c^{-1} - 298^{-1}).$$

Prin același procedeu grafic rezultă $T_c = 2650$ K. Aceste temperaturi sînt valorile maxime. Practic ele nu se ating, datorită faptului că atît produsele de ardere cît și combustibilii inițiali suferă disocieri pe seama căldurii de ardere. Ca urmare, căldura de ardere reală $(\Delta H^0_{298})_r$ este mai mică decît valoarea calculată (ΔH^0_{298}).

1.33. *Să se calculeze temperatura maximă teoretică de ardere la volum constant (temperatura de explozie) la combustia completă a hidrogenului cu cantitatea teoretică de aer, utilizînd datele din tabelul 1.8.*

Se consideră comportare ideală a gazelor.

Tabelul 1.8

Substanța	(ΔH^0_{298}), kcal · mol^{-1}	C_P^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$H_2O(g)$	−57,798	$5{,}22 + 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ T$
$N_2(g)$	0	$4{,}5 + 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ T$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Utilizînd un raţionament similar celui folosit în cazul temperaturii de ardere la presiune constantă (problema 1.32) se obţine relaţia de calcul:

$$\Delta U^0_{T_c} + \int_{T_0}^{T_c} \sum_{Pr} \nu_i (C^0_V)_i = 0,$$

în care $\Delta U^0_{T_c}$ reprezintă variaţia de energie internă a reacţiei de combustie (la v şi T_0), iar $\sum_{Pr} \nu_i (C_V)_i$ — suma produselor între numărul de moli şi capacităţile calorice la volum constant ale produşilor de ardere (Pr).
Reacţia de ardere este:

$$H_2(g) + 0{,}5O_2(g) + 1{,}88\ N_2(g) = H_2O(g) + 1{,}88\ N_2(g).$$

Deoarece $\Delta\nu = -\frac{1}{2}$ se obţine:

$$\Delta U^0_{T_c} = \Delta H^0_{T_c} - \Delta\nu R T_0 \qquad \text{sau pentru } T_0 = 298 \text{ K}.$$

$$\Delta U^0_{298} = \Delta H^0_{298} - \Delta\nu \cdot R \cdot 298 = -57\,798 + 0{,}5 \cdot 1{,}987 \cdot 298 =$$
$$= -57\,502 \text{ cal}.$$

Atunci:

$$57\,502 = \int_{298}^{T_c} (C^0_V)_{H_2O}\, dT + 1{,}88 \int_{298}^{T_c} (C^0_V)_{N_2}\, dT =$$

$$= \int_{298}^{T_c} (5{,}22 + 2{,}4 \cdot 10^{-3} T)\, dT + 1{,}88 \int_{298}^{T_c} (4{,}5 + 1{,}4 \cdot 10^{-3} T)\, dT,$$

sau integrînd:

$$57\,502 = 5{,}22\,(T_c - 298) + 1{,}2 \cdot 10^{-3}\,(T_c^2 - 298^2) +$$
$$+ 1{,}88 \cdot 4{,}5\,(T_c - 298) + 1{,}88 \cdot 0{,}7 \cdot 10^{-3}\,(T_c^2 - 298^2).$$

Se obţine o ecuaţie de gradul 2:

$$2{,}516 \cdot 10^{-3} T_c^2 + 13{,}68\ T_c - 61\,802 = 0,$$

şi

$$T_c = 2\,934 \text{ K}.$$

A doua rădăcină a ecuaţiei este negativă, neavînd sens fizic.

Valoarea obţinută este mai mare decît cea practică, din cauza aproximaţiilor introduse în calcule.

1.34. *Să se obţină o expresie pentru căldura de reacţie în cazul general, considerînd o proporţie a reactanţilor diferită de cea stoechiometrică, un grad de conversie (η) şi prezenţa unor substanţe inerte. Se consideră presiunea constantă, de* 1 atm.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Pentru rezolvarea problemei se consideră procesul din figura 1.4. Procesul real este: reactanți la T_1 → reactor la T_2 → produși la T_2 pentru care trebuie stabilită relația de calcul a lui Δh°. Trebuie menționat că prin reactanți se înțeleg toate substanțele care intră în reactor sau sînt prezente în acesta (inclusiv substanțele inerte) la un moment inițial.

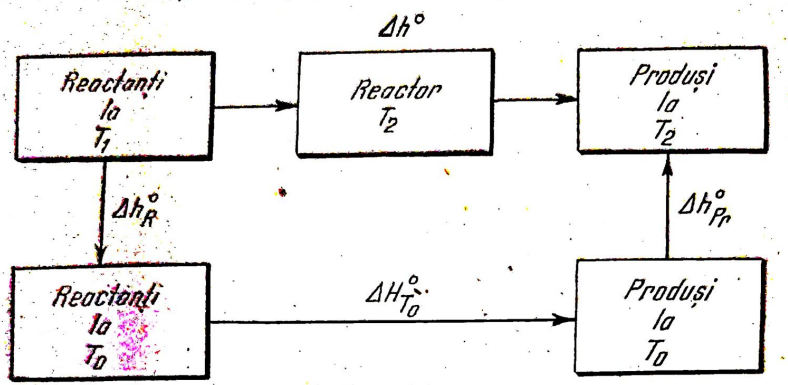


Fig. 1.4.

Produșii includ toate substanțele (și inerte) care părăsesc reactorul sau sînt prezente în acesta la momentul la care se consideră reacția încheiată.

Utilizînd ciclul imaginar de mai sus în care T_0 este temperatura în stare standard, se poate scrie atunci:

$$\Delta h^0 = \Delta h^0_R + \Delta h^0_{T_0} + \Delta h^0_{Pr}.$$

Variațiile de entalpie Δh^0_R și Δh^0_{Pr} reprezintă sumări ale entalpiilor reactanților (R), respectiv ale produșilor (Pr) față de starea standard. Deci:

$$\Delta h^0_R = -\sum_R (h^0_{T_1} - h^0_{T_0})_i = -\sum_R n_i \int_{T_0}^{T_1} (C^0_P)_i \, \mathrm{d}T,$$

$$\Delta h^0_{Pr} = \sum_{Pr} (h^0_{T_2} - h^0_{T_0})_i = \sum_{Pr} n_i \int_{T_0}^{T_2} (C^0_P)_i \, \mathrm{d}T,$$

în care n_i reprezintă numărul de moli de compus i, iar $(C^0_P)_i$ — capacitatea calorică molară a aceluiași compus.

Se calculează căldura standard a reacției ($\Delta H^0_{T_0}$) pentru un mol dintr-unul din reactanți ales ca bază de calcul.

Atunci rezultă:

$$\Delta h^0_{T_0} = \eta n^\circ \cdot \Delta H^0_{T_0}.$$

Combinînd aceste ecuații se poate scrie:

$$\Delta h^0 = \sum_{Pr} (h^0_{T_2} - h^0_{T_0}) + \eta n^\circ \, \Delta H^0_{T_0} - \sum_R (h^0_{T_1} - h^0_{T_0})_i,$$

sau

$$\Delta h^0 = \sum_{Pr} n_i \int_{T_0}^{T_2} (C^0_P)_i \, \mathrm{d}T + \eta n^\circ \, \Delta H^0_{T_0} - \sum_R n_i \int_{T_0}^{T_1} (C^0_P)_i \, \mathrm{d}T.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.35. *Reactorul de preparare a trioxidului de sulf este alimentat cu bioxid de sulf la temperatura de 550°C ce reacționează catalitic cu o cantitate teoretică de aer având temperatura de 25°C. Temperatura în reactor este menținută la 450°C.*

Presupunînd că 95% din bioxidul de sulf se oxidează la trioxid de sulf, să se calculeze cantitatea de căldură care se degajă la oxidarea unui mol de bioxid de sulf în condițiile date.

Se cunosc datele din tabelul 1.9.

Tabelul 1.9.

Substanța	$(\Delta H^0_{298})^f$, cal · mol^{-1}	C^0_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$O_2(g)$	0	$6{,}0954 + 3{,}2533 \cdot 10^{-3}\,T - 10{,}171 \cdot 10^{-7}T^2$
$N_2(g)$	0	$6{,}30 + 1{,}819 \cdot 10^{-3}\,T - 3{,}45 \cdot 10^{-7}T^2$
$SO_2(g)$	− 70 960	$8{,}12 + 6{,}825 \cdot 10^{-3}\,T - 2{,}103 \cdot 10^{-6}T^2$
$SO_3(g)$	− 94 450	$8{,}20 + 10{,}236 \cdot 10^{-3}\,T - 3{,}156 \cdot 10^{-6}T^2$

Rezolvare

Pentru calculul căldurii de reacție:

$$SO_2(g) + 1/2O_2(g) = SO_3(g)$$

Utilizînd relația dedusă în problema **1.34.**, se poate scrie:

$$\Delta h^0 = \sum_{Pr}(h^0_{T_2} - h^0_{298})_i + \sum_{R}\eta n^0\,\Delta H^0_{298} - \sum_{R}(h^0_{T_1} - h^0_{298})_i,$$

în care n^0 reprezintă numărul inițial de moli din reactantul ales ca bază de calcul; η — gradul de conversie pentru același reactant de bază, iar T_0 s-a ales 298 K.

În tabelul 1.10 este prezentat bilanțul de materiale al reactorului.

Tabelul 1.10.

Substanțe introduse inițial		*Substanțe existente final*	
$SO_2(g)$	1 mol	$SO_2(g)$	0,05 moli
$O_2(g)$	0,5 moli	$O_2(g)$	0,025 moli
$N_2(g)$	$0{,}5\,\frac{0{,}75}{0{,}21} = 1{,}88$ moli	$N_2(g)$	1,88 moli
		$SO_3(g)$	0,95 moli

$$\sum_{R}(h^0_{823} - h^0_{298})_i = n_{SO_2}\int_{298}^{823}(C^0_P)_{SO_2}\,dT = 5\,900 \text{ cal.}$$

$$\sum_{Pr}(h^0_{723} - h^0_{298})_i = n_{SO_3}\int_{298}^{723}(C^0_P)_{SO_3}\,dT + n_{SO_2}\int_{298}^{723}(C^0_P)_{SO_2}\,dT +$$

$$+ n_{N_2}\int_{298}^{723}(C^0_P)_{N_2}\,dT + n_{O_2}\int_{298}^{723}(C^0_P)_{O_2}\,dT =$$

$$= 0{,}95\int_{298}^{723}(8{,}2 + 10{,}236 \cdot 10^{-3}T - 3{,}156 \cdot 10^{-6}T^2)\,dT +$$

Scanned with OKEN Scanner

$$+ 0{,}05\int_{298}^{723}(8{,}12 + 6{,}825\cdot 10^{-3}T - 2{,}103\cdot 10^{-6}T^2)\,dT +$$

$$+ 1{,}88\int_{298}^{723}(6{,}3 + 1{,}819\cdot 10^{-3}T - 3{,}45\cdot 10^{-7}T^2)\,dT +$$

$$+ 0{,}025\int_{298}^{723}(6{,}0954 + 3{,}2533\cdot 10^{-3}T - 10{,}171\cdot 10^{-7}T^2)\,dT = 11\,084 \text{ cal.}$$

$$\eta_{SO_2}\,\Delta H^0_{298} = 0{,}95(-94\,450 + 70\,960) = -22\,316 \text{ cal.}$$

$$\Delta h = 11\,084 - 22\,316 - 5\,900 = -17\,132 \text{ cal.}$$

PROBLEME PROPUSE

1. Un mol de gaz monoatomic ideal trece prin ciclul reversibil arătat în figura 1.5. Să se calculeze pentru fiecare transformare, ca și pentru întregul ciclu, cantitatea de căldură Q, lucrul mecanic L, variația energiei interne ΔU și variația de entalpie ΔH.

Tabelul 1.11

Starea	P, atm	V, l	T, K
1	1	24,4	—
2	1	48,8	—
3	0,5	48,8	—

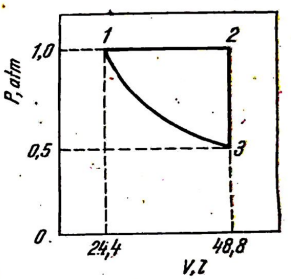


Fig. 1.5.

2. 10 g He gazos sînt comprimate izoterm ($t = 227°C$) de la 0,2 atm la 1 atm. Să se determine l, q, Δu și Δh.

3. Un mol de gaz ideal biatomic este destins adiabatic de la 1 atm la 0,1 atm. Să se calculeze valorile finale ale volumului și temperaturii, dacă temperatura inițială este $T = 300$ K. Care sînt mărimile respective într-o transformare izotermă?

$C^0_v = 5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

4. Să se obțină relațiile:

$$a)\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - P; \quad b)\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V.$$

[Să se calculeze cele două derivate parțiale ale energiei interne pentru un mol de gaz ideal, considerînd ecuația de stare $PV = RT$.

5. Să se obțină expresia lucrului reversibil la destinderea izotermă a unui gaz în condițiile:

a) P este constantă;
b) P este dată de ecuația de stare a gazului ideal;

Scanned with OKEN Scanner

c) P este dată de ecuația van der Waals;

d) ecuația de stare este $PV = RT + BP + CP^2$;

e) ecuația de stare este *ecuația* Berthelot:

$PV = RT\left[1 + \frac{9}{128}\frac{P}{P_c}\frac{T_c}{T}\left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$ în care T_c și P_c sînt temperatura și presiunea critică.

6. Utilizînd relația de definiție $H = U + PV$ și considerînd H (sau U) funcție de două din variabilele P, V și T să se obțină relațiile:

a) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$;

b) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$;

c) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H + V\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

Să se arate că dacă $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, atunci rezultă și $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$.

7. Pentru încălzirea a 300 g etanol de la 12,2°C la 18,9°C este nevoie de 1,355 Wh. Să se calculeze căldura specifică medie și capacitatea calorică molară medie a etanolului.

8. În cazul unei substanțe s-a determinat următoarea dependență de temperatură a entalpiei la presiune standard pentru intervalul 273 — 1500 K: $H_T^0 - H_{298}^0 = 17{,}85\ T + 1{,}3 \cdot 10^{-3} T^2 + 5{,}15 \cdot 10^5 T^{-1} - 7\,205$ în cal·mol^{-1}.
Să se calculeze valoarea capacității calorice a substanței date la $T = 1\,000$ K.

9. Pentru capacitatea calorică la presiune constantă a unei substanțe s-a obținut următoarea dependență de temperatură în cal·mol^{-1} K^{-1}: $C_P = 8{,}63 + 2{,}6 \cdot 10^{-4} T - 8{,}4 \cdot 10^4 T^{-2}$ pentru intervalul 273 — 1 500 K.
Să se stabilească dependența de temperatură pentru variația de entalpie: $H_T^0 - H_{273}^0 = f(T)$. Să se calculeze variația de entalpie la încălzirea a 10 moli din substanța dată, de la 273 la 1 000 K.

10. Să se arate că fiecare din ecuațiile scrise mai jos se simplifică la $C_P^0 - C_V^0 = R$ pentru cazul unui gaz ideal.

a) $C_P^0 - C_V^0 = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$;

b) $C_P^0 - C_V^0 = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$;

c) $C_P^0 - C_V^0 = TV\alpha^2/\beta$, în care $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ și $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

Scanned with OKEN Scanner

11. Pentru o substanță valorile entalpiei la presiune standard și temperatură 500 respectiv 1000 K sînt: $H^0_{500} - H^0_{298} = 1\,620$ cal·mol^{-1} $H^0_{1000} - H^0_{298} = 5\,910$ cal·mol^{-1}. Capacitatea calorică la 298 K este $(C^0_P)_{298} = 7{,}65$ cal·mol^{-1}·K^{-1}. Știind că dependența de temperatură a entalpiei este de forma: $H^0_T - H^0_{298} = aT + bT^2 + cT^{-1} + d$. Să se calculeze:

a) valorile constantelor a, b, c, d utilizînd metoda descrisă în problema **1.6.**

b) capacitatea calorică la 1 000 K;

c) căldura necesară încălzirii unei cantități de 10 moli din substanța dată de la 600 la 900 K.

12. Se consideră cunoscute următoarele călduri de reacție:

(1) $1/2H_2(g) + 1/2O_2(g) = OH(g)$; $(\Delta H^0_{298})_1 = 10{,}06$ kcal.

(2) $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(g)$; $(\Delta H^0_{298})_2 = -57{,}80$ kcal.

(3) $H_2(g) = 2H(g)$; $(\Delta H^0_{298})_3 = 104{,}178$ kcal.

(4) $O_2(g) = 2O(g)$; $(\Delta H^0_{298})_4 = 118{,}318$ kcal.

a) Să se calculeze variația entalpiei standard și variația de energie internă pentru reacțiile (5, 6, 7) considerînd o comportare ideală pentru gaze.

(5) $OH(g) = H(g) + O(g)$

(6) $H_2O(g) = 2H(g) + O(g)$

(7) $H_2O(g) = H(g) + OH(g)$

13. Dependența de temperatură a entalpiei bioxidului de azot (NO_2) și respectiv a entalpiei tetraoxidului de azot (N_2O_4) la presiune standard, poate fi exprimată prin relațiile:

$$(H^0_T - H^0_{298})_{NO_2} = 10{,}62\,T + 1{,}02 \cdot 10^{-3}\,T^2 + \frac{1{,}61 \cdot 10^5}{T} - 3\,690 \text{ și}$$

$$(H^0_T - H^0_{298})_{N_2O_4} = 20{,}05\,T + 4{,}75 \cdot 10^{-3}\,T^2 + \frac{3{,}56 \cdot 10^5}{T} - 7\,594.$$

Entalpiile de formare ale celor două substanțe la 298 K sînt:

$(\Delta H^0_{298})_{NO_2} = 8\,030$ cal·mol^{-1}, $(\Delta H^0_{298})_{N_2O_4} = 3\,060$ cal·mol^{-1}.

Să se calculeze valoarea ΔH^0_{400} pentru reacția: $2NO_2(g) = N_2O_4(g)$.

14. Să se calculeze (ΔH^0_{298}) pentru reacția:

$$C_2H_5OH(l) + CH_3COOH(l) = CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

folosindu-se căldurile de ardere ale substanțelor:

Substanța	$C_2H_5OH(l)$	$CH_3COOH(l)$	$CH_3COOC_2H_5(l)$
$(\Delta H^0_{298})^c$ kcal·mol^{-1}	−327,22	−208,60	−538,80

Să se determine precizia de calcul, dacă entalpiile de ardere au fost măsurate cu o precizie de ±0,1%.

Scanned with OKEN Scanner

15. Să se calculeze energiile legăturilor: Si—F, Si—Cl, C—F, N—F, O—F, H—F, folosind entalpiile standard de formare ale substanțelor date și a elementelor componente în stare gazoasă.

Substanța	$SiF_4(g)$	$SiCl_4(g)$	$CF_4(g)$	$NF_3(g)$	$OF_2(g)$	$HF(g)$
$(\Delta H^0_{298})^f$ kcal · mol^{-1}	−370	−145,7	−162,5	−27,2	5,5	−64,2

Elementul	H(g)	C(g)	Si(g)	N(g)	O(g)	F(g)	Cl(g)
$(\Delta H^0_{298})^f$	52,089	171,696	88,04	85,565	59,159	18,3	29,012

16. Să se calculeze căldura standard de reacție și căldura la 1000 K pentru reacția: $1/2H_2(g) + 1/2Cl_2(g) = HCl(g)$. Se cunosc datele din tabelul 1.12.

Tabelul 1.12.

Substanța	$(\Delta H^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}	C^0_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$H_2(g)$	0	$6{,}9469 - 0{,}1999 \cdot 10^{-3}\,T - 4{,}808 \cdot 10^{-7}T^2$
$Cl_2(g)$	0	$7{,}5755 + 2{,}4244 \cdot 10^{-3}\,T - 9{,}650 \cdot 10^{-7}T^2$
$HCl(g)$	−22,063	$6{,}7313 + 0{,}4325 \cdot 10^{-3}\,T + 3{,}697 \cdot 10^{-7}T^2$

17. Căldura reacției de disociere a carbonatului de calciu:

$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ la presiune standard și 900°C este egală cu 42 560 cal. Capacitățile calorice sînt date de expresiile:

$$(C^0_P)_{CaCO_3} = 19{,}68 + 11{,}89 \cdot 10^{-3}\,T - 3{,}076 \cdot 10^5\,T^{-2},$$

$$(C^0_P)_{CaO} = 11{,}87 + 0{,}767 \cdot 10^{-3}\,T - 1{,}646 \cdot 10^5\,T^{-2},$$

$$(C^0_P)_{CO_2} = 2{,}673 + 2{,}617 \cdot 10^{-3}\,T - 1{,}169 \cdot 10^5\,T^{-2}.$$

Să se stabilească depedența de temperatură, $\Delta H^0_T = f(T)$ și să se calculeze căldura necesară disocierii unei tone de $CaCO_3$ la $t = 1\,000$°C.

18. Să se exprime căldura standard de reacție funcție de temperatură pentru reacția:

$CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g)$; $\Delta H^0_{298} = 9{,}814$ kcal, cunoscîndu-se datele din tabelul 1.13.

Tabelul 1.13.

Substanța	C^0_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$CO(g)$	$6{,}25 - 10{,}98 \cdot 10^{-3}\,T - 0{,}11 \cdot 10^5 T^{-2}$
$CO_2(g)$	$10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3}\,T - 2{,}04 \cdot 10^5 T^{-2}$
$H_2(g)$	$6{,}94 + 0{,}19 \cdot 10^{-3}\,T + 4{,}81 \cdot 10^{-7}T^2$
$H_2O(g)$	$7{,}19 + 2{,}37 \cdot 10^{-3}\,T + 2{,}08 \cdot 10^{-7}T^2$

Scanned with OKEN Scanner

19. Într-un generator se trec vapori de apă la 150°C peste cărbune la 1 000°C. Are loc reacția:

$$C(s) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$$

20% din vapori nu reacționează. Gazele părăsesc generatorul la temperatura de 700°C. Să se calculeze căldura necesară pentru a reacționa 1 kg de vapori inițiali, în condițiile date. Se folosesc datele din tabelul 1.13 și: $(C_P^0)_{gr} = 2{,}67 + 2{,}61 \cdot 10^{-3} T - 1{,}6 \cdot 10^5 T^{-2}$.

$$(\Delta H_{298}^0)_{H_2O(g)} = -57{,}798 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$(\Delta H_{298}^0)_{CO(g)} = -26{,}416 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

20. Să se calculeze temperatura teoretică a flăcării, dacă un gaz compus din 20% molare de oxid de carbon și 80% azot, este ars cu exces de 100% aer la 25°C. Se cunosc datele din tabelul 1.14.

Tabelul 1.14.

Substanța	$(\Delta H_{298}^0)^f$, kcal · mol^{-1}	C_P^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$CO(g)$	−26,416	$6{,}25 + 0{,}98 \cdot 10^{-3} T - 0{,}11 \cdot 10^5 T^{-2}$
$CO_2(g)$	−94,052	$10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3} T - 1{,}16 \cdot 10^5 T^{-2}$
$O_2(g)$	0	$6{,}095 + 3{,}25 \cdot 10^{-3} T - 10{,}17 \cdot 10^{-7} T^2$
$N_2(g)$	0	$6{,}30 + 1{,}819 \cdot 10^{-3} T - 3{,}45 \cdot 10^{-7} T^2$

21. Variația cu temperatura a capacității calorice, C_p^0, pentru butanol (gaz) prezintă următoarele valori:

T, K	300	400	500	600	700	800	900	1 000	1 100
C_P^0, cal · mol^{-1} K^{-1}	2,083	2,851	3 496	4,03	4,43	4,75	4,98	5,14	5,27

Folosind metoda celor mai mici pătrate, să se obțină o ecuație de dependență a capacității calorice de temperatură de forma:

$$C_P^0 = a + bT + cT^2.$$

22. Folosind capacitățile calorice din Anexa VIII să se găsească temperatura la care $\Delta C_P^0 = 0$ pentru reacția:

$$C + 1/2\ O_2 = CO$$

23. Dependența de temperatură a entalpiei de formare a sulfurii de mercur este:

$$\Delta H_T^0 = -10\,393 - 4{,}627\ T + 15{,}9 \cdot 10^{-3} T^2 - 18{,}49 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Să se stabilească ecuația de dependență $\Delta C_P = f(T)$.

24. Să se calculeze căldura standard la 1273 K pentru reacția:

$$Al_2O_3 + 3\ CO = 2\ Al + 3\ CO_2$$

știind că aluminiul se topește la 931 K și $\Delta H_{top} = 2\,490$ cal · mol^{-1}. (Se folosesc anexele VIII și IX.)

Scanned with OKEN Scanner

25. Pentru următoarele reacții

	T_1, K	T_2, K
(1) $2\ H_2 + CO = CH_3OH\ (g)$	350	390
(2) $4\ HCl + O_2 = H_2O(g) + 2\ Cl_2$	650	750
(3) $4\ NO + 6\ H_2O(g) = 4\ NH_3 + 5\ O_2$	900	1 000
(4) $2\ NO_2 = 2\ NO + O_2$	500	700
(5) $N_2O_4 = 2\ NO_2$	350	400
(6) $2\ SO_2 + O_2 = 2\ SO_3(g)$	600	700
(7) $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$	300	400
(8) $CO + 3\ H_2 = CH_4 + H_2O(g)$	900	1 000
(9) $2\ CO + SO_2 = S(g) + 2\ CO_2$	700	900
(10) $CO + Cl_2 = COCl_2(g)$	350	400
(11) $CO_2 + H_2 = CO + H_2O\ (g)$	1 000	1 200
(12) $CO_2 + 4\ H_2 = CH_4 + 2\ H_2O(g)$	900	1 000
(13) $2\ CO_2 = 2\ CO + O_2$	500	700
(14) $CH_4 + CO_2 = 2\ CO_2 + 2\ H_2$	320	350
(15) $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	350	400
(16) $C_2H_5OH\ (g) = C_2H_4 + H_2O(g)$	300	400
(17) $CH_3CHO(g) + H_2 = C_2H_5OH\ (g)$	450	500
(18) $C_6H_6(g) + 3\ H_2 = C_6H_{12}(g)$	500	600

a) Să se calculeze efectul termic, la 25°C în condiții de presiune, respectiv volum constant (anexa IX).

b) Să se stabilească ecuația de dependență de temperatură a variației de entalpie $\Delta H^0_T = f(T)$ (anexa VIII).

c) Să se reprezinte grafic dependența de temperatură între 298—T_1, K, pentru $\Sigma \nu_i (C^0_p)_r$, $\Sigma \nu_i (C^0_p)_{pr}$ și ΔH^0_T

d) Să se determine grafic valoarea $(\partial \Delta H / \partial T)_P$ la T_2.

Scanned with OKEN Scanner

2

PRINCIPIILE II ŞI III ALE TERMODINAMICII

2.1. *Să se stabilească expresia diferenţială a principiului II al termodinamicii pentru procese continue în sisteme deschise (bilanţul de entropie).*

Rezolvare

Bilanţul de entropie al sistemului este:

$$(entropie)_{in} - (entropie)_e + (entropie)_{tr} + (entropie)_{gen} = (entropie)_{stat}.$$

Indicii (*in*) şi (*e*) se referă la entropia introdusă, respectiv evacuată din sistem odată cu substanţa în procese reversibile (sau quasistatice). Entropia transferată (*tr*) se deosebeşte de primele prin aceea că nu implică transfer simultan de masă şi se referă în general la transferul de căldură reversibil (interacţiune termică). Deoarece entropia nu este o mărime conservabilă s-a introdus şi termenul de entropie generată (*gen*) referitor la procesele ireversibile din sistem.

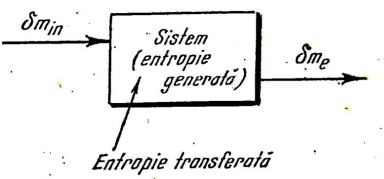


Fig. 2.1.

În formă diferenţială bilanţul de entropie este:

$$(S\delta m)_{in} - (S\delta m)_e + ds_{tr} + ds_{gen} = d(mS)_{stat}.$$

Entropia transferată termic reversibil este: $ds_{tr} = \frac{\delta q_{tr}}{T}$, iar cea generată similar: $ds_{gen} = \frac{\delta q'}{T} \geqslant 0$, în care q' este căldura necompensată introdusă de Clausius. Ecuaţia bilanţului devine astfel:

$$(S\delta m)_{in} - (S\delta m)_e + \frac{\delta q_{tr}}{T} + \frac{\delta q'}{T} = d(mS)_{stat}.$$

2.2. *Să se obţină din ecuaţia generală a bilanţului de entropie a sistemului deschis, ecuaţiile particulare pentru:*

a) sistem închis; b) sistem izolat; c) sistem deschis în stare staţionară.

Rezolvare

a) Pentru sistemul închis: $\delta m_{in} = \delta m_e = \delta m_{stat} = 0.$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația generală devine: $m\,dS_{sist} = \frac{\delta q_{tr}}{T} + \frac{\delta q'}{T}$, sau pentru un mol

$$dS_{sist} = \frac{\delta Q_{tr}}{T} + \frac{\delta Q'}{T}.$$

Dacă în sistem nu au loc procese ireversibile ($\delta Q' = 0$), se obține $dS_{sist} = \frac{\delta Q_{tr}}{T}$, care constituie ecuația principiului II pentru sisteme închise cu procese reversibile (quasistatice).

b) Pentru sistemul izolat nu există nici interacțiune termică ($\delta Q_{tr} = 0$). Ecuația generală devine: $m\,dS_{sist} = \frac{\delta q'}{T} \geqslant 0$, sau pentru un mol: $dS_{sist} = \frac{\delta Q'}{T} \geqslant 0$.

Pentru sisteme izolate în care nu apar procese ireversibile ($\delta Q' = 0$), entropia este constantă.

c) *În cazul unui sistem deschis în stare staționară*:

$$\delta m_{in} = \delta m_e = \delta m \text{ și } d(mS)_{sist} = 0.$$

Ecuația generală devine: $(S_{in} - S_e)\,\delta m + \frac{\delta q_{tr}}{T} + \frac{\delta q'}{T} = 0$.

2.3. *Să se calculeze valoarea lucrului mecanic ce poate fi obținut dintr-o cantitate de căldură egală cu* 1 000 cal *ce este cedată apoi la* 100°C, *dacă temperatura de condensare este de* 20°C. *Același calcul să se efectueze în cazul folosirii unor vapori supraîncălziți la* 150°C.

Rezolvare

Randamentul unei mașini termice este egal cu: $\eta = \frac{-l}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ în care: l este lucrul mecanic efectuat; q_1 — cantitatea de căldură transferată de la sursa caldă; T_1, T_2 — temperatura sursei calde, respectiv a sursei reci.

$$l = -\eta q_1 = -q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} = -1\,000 \frac{373 - 293}{373} = -214 \text{ cal.}$$

În cazul vaporilor supraîncălziți:

$$l = -1\,000 \frac{423 - 293}{423} = -307 \text{ cal.}$$

2.4. *La o presiune de* 35,4 atm, *apa fierbe la* 244°C. *Să se calculeze randamentul maxim pe care îl poate avea o mașină cu abur la presiunea de* 35,4 atm, *temperatura condensatorului fiind* 50°C.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{517 - 323}{517} = 0{,}375.$$

2.5. *Să se calculeze lucrul mecanic necesar pentru a produce* 1 kg *de gheață din apă la temperatura de* 0°C, *dacă temperatura în jurul mașinii este de* 25°C. *Ce cantitate de căldură este cedată mediului pentru fiecare* kg *de gheață produs?* ($\Delta H_{top} = 80$ cal $\cdot$ g^{-1}).

Rezolvare

Eficiența mașinii frigorifice, η_f este:

$\eta_f = \frac{q_2}{l} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$, în care q_2 este căldura absorbită de către mașină la temperatura sursei reci; l — lucrul mecanic consumat de mașină; T_1, T_2 — temperatura sursei calde, respectiv a sursei reci.

$$\frac{80 \cdot 1\,000}{l} = \frac{273}{298 - 273}; \quad l = 7\,320 \text{ cal.}$$

$$q_1 = -q_2 - l = -80\,000 - 7\,320 = 87\,320 \text{ cal.}$$

2.6. *Să se arate că o izotermă nu poate intersecta de două ori (sau de mai multe ori) o adiabată. Să se formuleze pe această bază principiul inaccesibilității adiabatice (principiul lui* Carathéodory).

Rezolvare

Să presupunem că izoterma $TAaB$ ar intersecta adiabata $SAbB$ în două puncte A și B (fig. 2.2). În acest caz în procesul ciclic $AaBbA$ s-ar efectua un lucru egal cu aria hașurată:

$$L_{ciclu} = \oint P\,dv \neq 0.$$

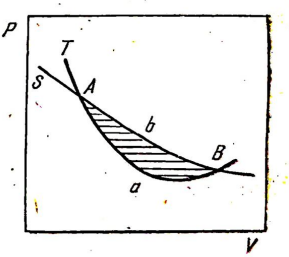


Fig. 2.2.

Întrucît punctele A și B se află pe aceeași adiabată, entropiile lor sînt egale, $S_A = S_B$. Atunci:

$$-L_{ciclu} = Q_{ciclu} = \oint T\,dS = T\int_{AaB} dS = T(S_B - S_A) = 0.$$

Acest rezultat arată că o izotermă nu poate intersecta de două ori aceeași adiabată.

Concluzia este valabilă și pentru presupunerea mai multor puncte de intersecție.

Se poate formula astfel principiul conform căruia stările unui sistem în echilibru, care pot fi atinse din starea dată (A) pe cale izotermă, sînt inaccesibile adiabatic din această stare.

Scanned with OKEN Scanner

Formularea generală nu se limitează la stările atinse numai izoterm și poate fi dată astfel: în vecinătatea unei stări a unui sistem termic omogen, în echilibru, există stări care sînt inaccesibile pe cale adiabatică *(principiul inaccesibilității adiabatice al lui* Carathéodory).

2.7. *Utilizînd expresiile:*

$$dU = TdS - PdV; \qquad dH = TdS + VdP.$$
$$dF = -SdT - PdV; \qquad dG = -SdT + VdP,$$

să se obțină relațiile lui Maxwell.

Rezolvare

Funcțiile de stare de mai sus sînt de forma: $Z = Z(x, y)$ pentru care se poate scrie diferențiala totală:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy.$$

Notînd: $Z_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$ și $Z_y = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$,

rezultă: $dZ = Z_x\,dx + Z_y\,dy$.

Condiția de diferențială totală exactă este:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} \text{ sau cu celelalte notații: } \left(\frac{\partial Z_x}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Z_y}{\partial x}\right)_y.$$

Pe baza acestei relații se obțin pentru expresiile date următoarele ecuații, numite *ecuațiile lui* Maxwell.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \text{ sau } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V.$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \text{ sau } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P.$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ sau } \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V.$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ sau } \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P.$$

2.8. *Considerînd entropia* $S = S(T, V)$ *și* $S = S(T, P)$ *să se obțină expresii diferențiale, utilizînd numai parametri experimentali măsurabili.*

Rezolvare

Diferențialele totale sînt:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV,$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP.$$

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd *relaţiile lui* Maxwell obţinem:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ şi } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Pentru aflarea celorlalte derivate parţiale folosim expresiile:

$$dU = T\,dS - P\,dV; \quad dH = T\,dS + V\,dP.$$

Împărţind aceste ecuaţii prin dT la V, respectiv, P constant rezultă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

Aceste relaţii se pot scrie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Înlocuind în diferenţialele totale obţinem relaţiile căutate:

$$dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = \frac{C_V}{T}\,dT + \varkappa P\,dV,$$

$$dS = \frac{C_P}{T}\,dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = \frac{C_P}{T}\,dT - \alpha V\,dP.$$

Trebuie menţionat că, prin folosirea acestor ecuaţii se pot regăsi pe o cale mai rapidă expresiile pentru dU şi dH din problema 2.18.

Comparînd ultimele relaţii cu ecuaţiile:

$$dU = T\,dS - P\,dV; \quad dH = T\,dS + V\,dP,$$

se obţin expresiile:

$$dU = C_V\,dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV = C_V\,dT + P(\varkappa T - 1)\,dV,$$

$$dH = C_P\,dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP = C_P\,dT + V(1 - \alpha T)\,dP,$$

identice cu cele din problema 2.18.

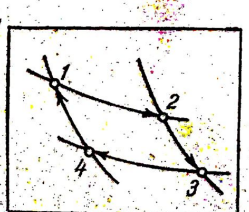


Fig. 2.3

2.9. 1 mol H_2 *se destinde izoterm de la* 1 atm şi 300 K *pînă la dublarea volumului* (1 → 2) (fig. 2.3). *Urmează o răcire adiabatică cu* 100 K (2→3). *Apoi gazul se comprimă izoterm pînă la micşorarea volumului la jumătate* (3 → 4), *pentru ca în final să se comprime adiabatic* (4 → 1) *pentru revenirea la starea iniţială.*

Să se calculeze variaţia de entropie pentru fiecare proces şi pentru întregul ciclu, dacă gazul este H_2, *considerînd comportarea ideală. Se cunoaşte* $\gamma = C_P/C_V = 1{,}4$.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se calculează inițial parametrii P, V, T pentru fiecare stare.

Starea 1: $P_1 = 1$ atm; $T_1 = 300$ K.

$$V_1 = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{0{,}082 \cdot 300}{1} = 24{,}6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Starea 2: $V_2 = 2V_1$, $T_2 = 300$ K, $V_2 = 2 \cdot 24{,}6 = 49{,}2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1 \cdot 24{,}6}{49{,}2} = 0{,}5 \text{ atm.}$$

Starea 3: $T_3 = 200$ K.

Conform relației adiabatei: $TV^{\gamma-1} = ct$; $\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$.

$$\frac{200}{300} = \left(\frac{49{,}2}{V_3}\right)^{1{,}4-1}; \quad V_3 = 135{,}6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$P_3 = \frac{RT_3}{V_3} = \frac{0{,}082 \cdot 200}{135{,}6} = 0{,}12 \text{ atm.}$$

Starea 4: $T_4 = 200$ K; $V_4 = 0{,}5\ V_3$.

$$V_4 = 0{,}5 \cdot 135{,}6 = 67{,}8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad P_4 = \frac{P_3 V_3}{V_4} = \frac{0{,}12 \cdot 135{,}6}{67{,}8} = 0{,}24 \text{ atm.}$$

Variația de entropie:

$$\Delta S_{1\to2} = -\int_{P1}^{P2} \frac{V\,dP}{T} = -R\int_{P1}^{P2} \frac{dP}{P} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 1{,}37 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$\Delta S_{2\to3} = 0$ (proces adiabatic, $\delta Q = 0$);

$$\Delta S_{3\to4} = R \ln \frac{P_3}{P_4} = -1{,}37 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta S_{4\to1} = 0$ (proces adiabatic, $\delta Q = 0$),

$\Delta S_{ciclu} = \Sigma \Delta S_i = 0$ (entropia este o funcție de stare).

2.10. *Să se calculeze variația de entropie la răcirea a* 100 kg *de apă de la* 120°C *la* 80°C *sub presiune constantă* 1 atm.
Entalpia de vaporizare la 100°C *este* $\Delta H_{vap} = 9{,}73$ kcal $\cdot$ mol^{-1}. *Căldura specifică a vaporilor de apă este* 0,48 cal $\cdot$ g$^{-1} \cdot$ K^{-1}, *iar a apei lichide* 1,01 cal $\cdot$ g^{-1} $\cdot$ K^{-1}.

Rezolvare

Pentru 1 mol de apă variația de entropie este:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{vap}} (C_P^0)_{H_2O}^{v} \frac{dT}{T} - \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T_2} (C_P^0)_{H_2O}^{l} \frac{dT}{T}.$$

$$\Delta S = \int_{393}^{373} \frac{0{,}48 \cdot 18}{T}\,dT - \frac{9\,730}{373} + \int_{373}^{353} \frac{1{,}01 \cdot 18}{T}\,dT,$$

$$\Delta S = -0{,}45 - 26{,}08 - 1{,}00 = -27{,}53 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru cantitatea $g = 100$ kg rezultă:

$$\Delta s = n\Delta S = \frac{g}{M}\Delta S; \quad [\Delta s = \frac{10^5}{18}(-27{,}53) = -1{,}53 \cdot 10^5 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2.11. *Să se exprime coeficientul* Joule—Thomson (μ_{JT}) *și coeficientul* Euken (μ_E), *definiți de relațiile:*

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H; \quad \mu_E = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U,$$

în funcție de parametrii experimentali măsurabili.

Rezolvare

În problema 2.8 s-a obținut relația:

$$\mathrm{d}H = C_P\,\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P.$$

Pentru un proces izentalpic $\mathrm{d}H = 0$. Atunci,

$$C_P\,\mathrm{d}T = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]\mathrm{d}P, \text{ sau } \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}$$

Similar pornind de la expresia:

$$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V$$

se obține:

$$\mu_E = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P}{C_V}$$

2.12. *Să se calculeze scăderea de temperatură care apare pentru* O_2 *la* 0°C *ca urmare a unei căderi de presiune de* 1 atm (*efectul* Joule—Thomson), *utilizînd ecuația* van der Waals.

Rezolvare

Pentru un proces desfășurat la entalpie constantă:

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + C_P\,\mathrm{d}T = 0.$$

Rezultă modificarea temperaturii cu presiunea (μ_{JT}):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial (U+PV)}{\partial P}\right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right]_T =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right]_T .$$

Dar pentru gazul van der Waals: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$;

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2}; \quad \left[\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right]_T = b - \frac{a}{RT}.$$

Se obține:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{a}{V^2}\left(\frac{-RT}{P^2}\right) + b - \frac{a}{RT} = b - \frac{2a}{RT}.$$

Atunci: $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$.

Integrala se poate rezolva aproximativ pentru:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{1}{C_P}\left(\frac{2a}{RT} - b\right), \text{ dacă } C_P = ct.$$

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \frac{P_1 - P_2}{C_P^0}\left(\frac{2a}{RT_1} - b\right).$$

Pentru O_2: $a = 1{,}36\ l^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$; $b = 0{,}0318\ l \cdot mol^{-1}$;

$C_P^0 = 6{,}094 + 3{,}2533 \cdot 10^{-3}\ T - 10{,}171 \cdot 10^{-7}\ T^2$.

Pentru 0°C: $C_P^0 = 6{,}094 + 3{,}253 \cdot 10^{-3} \cdot 273 - 10{,}171 \cdot 10^{-7} \cdot 273^2 =$
$= 6{,}89\ cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 0{,}284\ l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

$$\Delta T = \frac{1}{0{,}284}\left(\frac{2 \cdot 1{,}36}{0{,}082 \cdot 273} - 0{,}0318\right) = 0{,}32\ K.$$

Acest efect este folosit în practică la lichefierea aerului.

2.13. *Să se arate că pentru variația de entropie la presiune constantă (standard) există relația:*

$$S_T^0 - S_{T_0}^0 = \frac{H_T^0 - H_{T_0}^0}{T} + \int_{T_0}^{T} \frac{H_T^0 - H_{T_0}^0}{T^2}\, dT.$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Din relaţiile diferenţiale:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \text{ şi } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p,$$

se obţine prin integrare

$$\Delta S = S_T^0 - S_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T} \frac{C_P^0}{T}\, dT$$

şi

$$\Delta H = H_T^0 - H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T} C_P^0\, dT.$$

Folosind formula de integrare prin părţi, integrala primă devine:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P^0}{T}\, dT = \frac{1}{T}\int_{T_0}^{T} C_P^0\, dT + \int_{T_0}^{T} \frac{\int dT}{T^2} \int_{T_0}^{T} C_P^0\, dT.$$

Considerînd şi cea de a doua ecuaţie, rezultă relaţia cerută.

$$S_T^0 - S_{T_0}^0 = \frac{H_T^0 - H_{T_0}^0}{T} + \int_{T_0}^{T} \frac{H_T^0 - H_{T_0}^0}{T^2}\, dT.$$

2.14. 1 mol *de gaz este încălzit de la* 25°C *şi* 1 atm *la* 200°C. *Capacitatea calorică a gazului este*:

$$C_P^0 = 6{,}5 + 0{,}9 \cdot 10^{-3}\, T \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

În final gazul este comprimat. Considerînd o comportare de gaz ideal se cere să se calculeze presiunea finală pentru care variaţia de entropie a întregului proces este nulă.

Rezolvare

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P^0 \frac{dT}{T} = \int_{298}^{473} \frac{6{,}5 + 0{,}9 \cdot 10^{-3} T}{T}\, dT = 3{,}161 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta S_2 = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{V\, dP}{T} = -R\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -2{,}303\, R \lg \frac{P_2}{P_1}.$$

Din $\Delta S_2 = -\Delta S_1$ rezultă: $4{,}57 \lg \frac{P_2}{P_1} = 3{,}161$ şi $P_2 = 4{,}9$ atm.

2.15. *Să se stabilească expresiile pentru variaţiile capacităţilor calorice cu presiunea şi volumul, la temperatură constantă,* $(\partial C_P)/\partial P)_T$ şi $(\partial C_V)/\partial V)_T$.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Folosind relația dedusă anterior:

$$dH = C_P\,dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP$$

și deoarece dH e diferențială totală exactă:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial [V - T(\partial V/\partial T)_P]}{\partial T}\right)_P,$$

sau

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

Se obține:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P,$$

Similar: $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$.

O altă cale este cea care pornește de la relația:

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \text{ și derivînd:}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial P}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = T\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]_P.$$

Folosind relația Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ se obține:}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

2.16. *Să se obțină o expresie pentru diferența $C_P - C_V$ funcție de P, V, T utilizînd relația:* $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$.

Rezolvare

Utilizînd relația obținută în problema 2.8:

$$dS = \frac{C_P}{T}\,dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP,$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{C_P}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Scanned with OKEN Scanner

Atunci: $C_V = T\left[\frac{C_P}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]$,

sau după rearanjare: $C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha \varkappa PVT$,

sau $C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha^2 TV}{\beta}$.

2.17. *Căldura specifică a benzenului la presiune constantă este* $c_P = 0{,}425$ cal $\cdot$ g$^{-1}\cdot$ K^{-1} *la 25°C. Să se calculeze capacitatea calorică molară la volum constant* C_V, *cunoscînd volumul molar al benzenului* $V = 88{,}8$ cm$^3\cdot$ mol^{-1}, *coeficientul de dilatare volumetrică* $\alpha = 1{,}24\cdot 10^{-3}$ K^{-1} *și coeficientul de compresibilitate* $\beta = 9{,}8\cdot 10^{-5}$ atm^{-1}.

Rezolvare

Aplicînd relația obținută în problema **2.16**:

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta},$$

se obține:

$$C_V = C_P - \frac{\alpha^2 TV}{\beta} = 78\cdot 0{,}425 - \frac{1{,}24^2\cdot 10^{-6}\cdot 298\cdot 88{,}8}{9{,}8\cdot 10^{-5}\cdot 41} =$$

$$= 23{,}1 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Cu ajutorul valorii 41 din numitorul fracției se face transformarea de la cm$^3\cdot$ atm $\cdot$ mol$^{-1}\cdot$ K^{-1} la cal $\cdot$ mol$^{-1}\cdot$ K^{-1}.

2.18. *Să se exprime* dU *și* dH *în funcție de mărimi experimental măsurabile:* C_P, C_V, P, V *și* T *și derivate parțiale ale acestora.*

Rezolvare

Se utilizează funcțiile: $U = U(T, V)$, $H = H(T, P)$ sau diferențiind:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V,$$

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P.$$

Dar:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru evaluarea celorlalte derivate parțiale se utilizează expresiile:

$$dU = T\,dS - P\,dV;$$

$$dH = T\,dS + V\,dP.$$

Împărțind aceste relații prin dV, respectiv dP, la T constant, rezultă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V.$$

Considerînd relațiile lui Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ și } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = P(\varkappa T - 1); \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = V(1 - \alpha T).$$

Înlocuind derivatele parțiale în formulele inițiale se obțin relațiile căutate:

$$dU = C_V\,dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV = C_V\,dT + P(\varkappa T - 1)\,dV,$$

$$dH = C_P\,dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP = C_P\,dT + V(1 - \alpha T)\,dP.$$

2.19. *Considerînd o funcție $Z = Z(X, Y)$ care admite o diferențială totală exactă se pot scrie următoarele relații cu derivate parțiale:*

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY; \quad \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{1}{(\partial Y/\partial X)_Z},$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = \frac{(\partial Y/\partial W)_Z}{(\partial X/\partial W)_Z}, \text{ în care } W \text{ este o altă variabilă decît } X, Y$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{(\partial X/\partial Z)_Y}{(\partial Y/\partial Z)_X} = -\frac{(\partial Z/\partial Y)_X}{(\partial Z/\partial X)_Y}.$$

Utilizînd aceste relații și relația de legătură pentru dH, să se obțină expresii pentru μ_{JT} în funcție de parametrii măsurabili. Să se generalizeze procedeul.

Rezolvare

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial T/\partial H)_P}{(\partial P/\partial H)_T} = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P}.$$

Din relația $dH = T\,dS + V\,dP$ se obține:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P.$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd și *relația lui* M a x w e l l:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

se obține după înlocuiri:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}.$$

Procedeul general este:

— se introduc în derivată mărimile U, H, F sau G dacă ele apar drept constante pentru derivate parțiale;

— dacă mărimile există în derivată, sau după ce s-au introdus, se aduc în numărătorul acesteia;

— se elimină mărimile U, H, F sau G din derivate utilizîndu-se o relație de legătură (de exemplu $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$ sau $\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$);

— relațiile obținute la acest stadiu conțin mărimea S, care se aduce în numărătorul derivatelor parțiale;

— se elimină S utilizînd *relațiile lui* M a x w e l l și definițiile:

$$C_P = T(\partial S/\partial T)_P \quad \text{sau} \quad C_V = T(\partial S/\partial T)_V.$$

2.20. *Utilizînd procedeul general prezentat în problema precedentă să se obțină expresia pentru* $(\partial H/\partial P)_G$ *funcție de parametrii* P, V, T, C_P, C_V *și* S *(fără derivate ale entropiei).*

R e z o l v a r e

— Se elimină H din derivată utilizînd relația de legătură

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_G = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G + V.$$

— Se introduce G în derivată:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_G = -T\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial G}\right)_S} + V = -T\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P} + V.$$

— Se elimină G utilizînd relația de legătură

$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_G = -T\frac{-S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S + V}{-S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P + V\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_P} + V.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dar:

$$(\partial P/\partial S)_P = 0,$$

atunci

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_G = -T\,\frac{-S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S + V}{-S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} + V,$$

sau

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_G = -T\left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \frac{V}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right] + V$$

— Se introduce S în derivată:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{(\partial T/\partial S)_P}{(\partial P/\partial S)_T} = -\frac{(\partial S/\partial P)_T}{(\partial S/\partial T)_P},$$

atunci

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_G = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \frac{V}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right] + V;$$

— Se elimină derivatele entropiei folosind *relația lui* Maxwell: $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ și relația:

$C_P = T(\partial S/\partial T)_P$.

Atunci

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_G = T\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{V}{S}\,\frac{C_P}{T}\right] + V,$$

sau

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_G = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V\left(\frac{C_P}{S} + 1\right),$$

care este expresia cerută.

2.21. *Utilizînd proprietățile determinanților iacobieni (metoda* Shaw*) să se obțină o expresie pentru diferențiala* dz *a unei funcții* $z = z(x, y)$ *care să conțină iacobienii* $J(z, y)$, $J(x, z)$ *și* $J(y, x)$.

Rezolvare

Un determinant funcțional iacobian notat $J(x, y)$ este dat în cazul a două variabile independente u și v de expresia:

$$J(x, y) = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u - \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza acestei definiții rezultă:

$$J(u, v) = -J(v, u) = 1; \quad J(x, x) = 0; \quad J(k, x) = 0 \quad (k = \text{constant})$$

$$J(x, y) = J(y, -x) = J(-y, x) = -J(y, x),$$

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(z, w)} \cdot \frac{\partial(z, w)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}.$$

Pentru $y = v$ iacobianul $J(x, y)$ devine:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, y)} = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y.$$

Atunci diferențiala: $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$

se poate scrie: $dz = \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} dx + \frac{\partial(z, x)}{\partial(y, x)} dy.$

Introducînd două variabile noi, γ și p, rezultă:

$$J(z, y) = \frac{\partial(z, y)}{\partial(\gamma, p)}; \quad J(x, y) = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\gamma, p)}.$$

Expresia diferențialei dz devine:

$$dz = \frac{J(z, y)}{J(x, y)} dx + \frac{J(z, x)}{J(y, x)} dy,$$

sau:

$$J(z, y)\, dx + J(x, z)\, dy + J(y, x)\, dz = 0,$$

care este expresia cerută.

2.22. *Folosind metoda determinanților iacobieni (metoda* Shaw*) să se demonstreze relația:*

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Rezolvare

Conform proprietăților determinanților iacobieni (vezi problema **2.21**), rezultă:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)}.$$

Dar,

$$\frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

şi:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{\partial (P, T)}{\partial (V, S)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{\partial (P, T)}{\partial (V, T)} \cdot \frac{\partial (V, T)}{\partial (V, S)},$$

sau deoarece:

$$\frac{\partial (P, T)}{\partial (V, T)} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \text{şi:} \quad \frac{\partial (V, T)}{\partial (V, S)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V,$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

2.23. *Căldura de vaporizare a n-butanolului la 25°C este* 10,21 kcal · mol^{-1}. *Dependenţa presiunii vaporilor saturaţi de temperatură este dată de ecuaţia empirică:*

$$\lg P(\text{mm Hg}) = 8{,}5856 - 1971{,}7/(t + 230).$$

Să se calculeze variaţia de entropie la trecerea unui mol de n-butanol lichid la 25°C *în n-butanol gaz cu o presiune de* 0,001 atm, *la aceeaşi temperatură. Vaporii se comportă ca un gaz ideal în domeniul de presiuni date.*

Rezolvare

Procesul se poate împărţi în două părţi care se pot trata ca 2 procese reversibile:

a) evaporarea izotermă reversibilă a unui mol de *n*-butanol la 25°C.

b) destinderea izotermă reversibilă a vaporilor de butanol de la presiunea de echilibru, la presiunea de 0,001 atm, la 25°C.

Pentru primul proces:

$$a)\ \Delta S_a = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{10\,210}{298} = 32{,}34\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

b) Pentru al doilea proces se foloseşte relaţia generală

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

care pentru un gaz ideal devine:

$$\Delta S_b = R \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

$$\lg P = 8{,}5856 - \frac{1971{,}7}{230 + 25} = 0{,}8534.$$

$$P = 7{,}13\ \text{mm Hg} = P_1; \quad P_2 = 0{,}001\ \text{atm} = 0{,}76\ \text{mm Hg}.$$

$$\Delta S_b = 1{,}987 \cdot 2{,}303 \lg \frac{7{,}13}{0{,}76} = 4{,}45\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 32{,}34 + 4{,}45 = 38{,}69\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

2.24. *Un mol de gaz ideal la* 27°C *se destinde de la presiunea de* 10 atm la 1 atm *în mod treptat. Considerîndu-se procesul izoterm reversibil, să se calculeze lucrul mecanic* L, *cantitatea de căldură* Q, *şi variaţiile funcţiilor termodinamice:* ΔU, ΔH, ΔS, ΔF şi ΔG.

Rezolvare

$$L = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} = -1\,373 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Deoarece energia internă a unui gaz ideal nu este afectată de variaţia de volum: $\Delta U = 0$ şi $Q = \Delta U - L = 1\,373$ cal $\cdot$ mol^{-1}.
$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0$, deoarece $PV =$ constant pentru gazul ideal la temperatură constantă

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{1\,373}{300} = 4{,}58 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V \, dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = L = -1\,373 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta F = L = -1\,373 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2.25. *Căldura specifică a benzenului solid pe domeniul de temperaturi:* $-250°\text{C} \div 0°\text{C}$ *are valorile date în tabelul* 2.1.

Tabelul 2.1

t°C	−250	−225	−200	−150	−100	−50	0
c_p, cal $\cdot$ g^{-1} $\cdot$ K^{-1}	0,0399	0,0908	0,124	0,170	0,227	0,299	0,375

Să se calculeze variaţia de entropie la încălzirea unui mol de benzen solid de la temperatura de −250°C *la* 0°C.

Rezolvare

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = M \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T} \, dT = M \int_{T_1}^{T_2} c_P^0 \, d \ln T,$$

în care M este masa molară. Deoarece, forma algebrică a lui c_P^0 nu se cunoaşte, ΔS se poate calcula grafic:

a) reprezentînd c_P^0/T funcţie de T;

b) reprezentînd c_P^0 funcţie de lg T.

Calculele efectuate sînt cuprinse în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2

c_P^0, cal $\cdot$ g^{-1} $\cdot$ K^{-1}	T, K	lg T	$(c_P^0/T)\,10^3$
0,0399	23,2	1,3655	1,720
0,0908	48,2	1,6931	1,884
0,124	73,2	1,8645	1,694
0,170	123,2	2,0906	1,380
0,227	173,2	2,2386	1,311
0,229	223,2	2,3487	1,340
0,375	273,2	2,4365	1,373

Scanned with OKEN Scanner

a) Prin măsurarea ariei de sub curbă (fig. 2.4) cuprinsă între limitele T_1 și T_2, se obține valoarea 0,363 cal · g^{-1} · K^{-1}.

$$\Delta S = 0{,}363 \cdot 78 = 28{,}29 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

b) A doua metodă duce la același rezultat:

Aria cuprinsă între lg T_1 și lg T_2 are valoarea 0,1580 (fig. 2.5).

$$\Delta S = 2{,}303 \cdot 78 \cdot 0{,}1580 = 28{,}38 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Observație: Metoda grafică de calcul a variației entropiei cu temperatura este foarte frecvent folosită pentru determinarea valorii absolute a entropiei din date calorimetrice. Desigur, integrarea se poate efectua și numeric, de exemplu, prin metoda trapezelor.

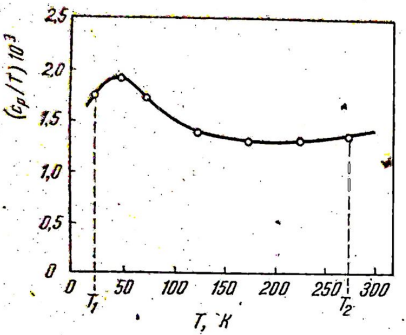


Fig. 2.4.

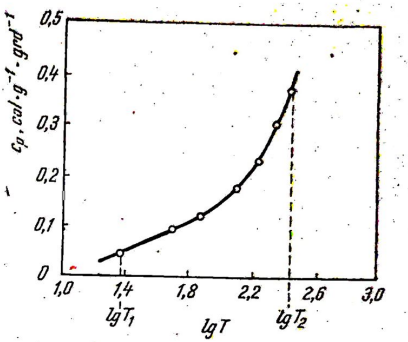


Fig. 2.5.

2.26. *Se consideră o transformare adiabatică de stare a unui mol de gaz ideal de la volumul inițial, V_{in}, și temperatura inițială, T_{in}, la volumul final $V_f > V_{in}$ (destindere adiabatică). Să se stabilească expresiile și semnul funcțiilor termodinamice L, Q, ΔU, ΔH, ΔS dacă procesul este realizat:*

a) în condiții reversibile (quasistatic);

b) ireversibil, destindere în vid;

c) ireversibil, destindere în condiții practice reale.

Rezolvare

Procesul fiind adiabatic, sistemul este izolat deci nu schimbă căldură cu mediul exterior ($\delta Q = 0$).

Pentru condiții reversibile aplicînd ecuația adiabatei $T_{in} V_{in}^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$ și deoarece $V_f > V_{in}$, iar $\gamma > 1$ rezultă $T_f < T_{in}$

$$T_f = T_{in} \left(\frac{V_{in}}{V_f} \right)^{\gamma-1}.$$

Expresiile și semnul funcțiilor termodinamice sînt date în tabelul 2.3.

La destinderea în vid $L' = 0$ și deci temperatura finală este egală cu cea inițială. În condiții practice procesul se va situa între cele două cazuri limită. Lucrul rezultat va fi în valoare absolută mai mic decît cel reversibil. Valori intermediare (între cele două limite) prezintă și variațiile funcțiilor ΔU, ΔH și ΔS.

Scanned with OKEN Scanner

Menționăm că pentru calculul variației de entropie $\Delta S'$ și respectiv $\Delta S''$ trebuie alese procese reversibile prin care să se atingă starea finală dată. Pentru destinderea în vid calea reversibilă aleasă este destinderea izotermă a gazului de la V_{in} la V_f. În cazul procesului practic calea reversibilă aleasă

Tabelul 2.3

Reversibil	*Destindere în vid (ireversibil)*	*Condiții practice (ireversibil)*
V_{in}	V_{in}	V_{in}
T_{in}	T_{in}	T_{in}
V_f	V_f	V_f
$T_f = T_{in}\left(\frac{V_{in}}{V_f}\right)^{\gamma-1}$	—	—
$T_f < T_{in}$	$T'_f = T_{in}$	$T_f < T''_f < T_{in}$
$L = C_v(T_f - T_{in})$	$L' = C_v(T'_f - T_{in})$	$L'' = C_v(T''_f - T_{in})$
$L < 0$	$L' = 0$	$L < L'' < 0$
$Q = 0$	$Q = 0$	$Q = 0$
$\Delta U = C_v(T_f - T_{in})$	$\Delta U' = C_v(T'_f - T_{in})$	$\Delta U'' = C_v(T''_f - T_{in})$
$\Delta U < 0$	$\Delta U' = 0$	$\Delta U < \Delta U'' < 0$
$\Delta H = C_p(T_f - T_{in})$	$\Delta H' = C_p(T'_f - T_{in})$	$\Delta H'' = C_p(T''_f - T_{in})$
$\Delta H < 0$	$\Delta H' = 0$	$\Delta H < \Delta H'' < 0$
$\Delta S = C_v \ln\frac{T_f}{T_{in}} + R\ln\frac{V_f}{V_{in}}$	$\Delta S' = R\ln\frac{V_f}{V_{in}}$	$\Delta S'' = C_v \ln\frac{T''_f}{T_{in}} + R\ln\frac{V_f}{V_{in}}$
$\Delta S = 0$	$\Delta S' > 0$	$0 < \Delta S'' < \Delta S'$

este formată din răcirea izocoră a gazului de la T_{in} la T''_f, urmată de dilatarea izotermă de la V_{in} la V_f.

Este confirmată astfel condiția $\Delta S \geqslant 0$ pentru sistem izolat, în procese ireversibile.

2.27. Azotul se destinde adiabatic în condiții de contrapresiune constantă de 1 atm *de la o stare inițială* $V_1 = 20$ l, $P_1 = 100$ atm *și* $t_1 = 200°C$ *până la o stare finală* $P_2 = 1$ atm.

Să se calculeze variația de entropie în timpul acestui proces, considerînd că azotul se comportă ca un gaz ideal.

Rezolvare

Pentru starea inițială:

$$P_1v_1 = nRT_1;\quad n = \frac{P_1v_1}{RT_1} = \frac{100 \cdot 20}{0{,}082 \cdot 473{,}2} = 51{,}56.$$

Pentru starea finală $P_2v_2 = nRT_2$.

Scanned with OKEN Scanner

Conform principiului I al termodinamicii:

$\Delta U = -\int_1^2 P\,dV$ pentru procesul adiabatic. La $P = constant$, pentru un gaz ideal rezultă:

$$nC_V\,\Delta T = -P_2\Delta v.$$

Sau:

$$nC_V(T_2 - T_1) = -P_2(v_2 - v_1); \quad nC_V\left(\frac{P_2v_2}{nR} - T_1\right) = -P_2(v_2 - v_1).$$

Pentru un gaz biatomic ideal: $C_V = 5$ cal · mol^{-1} · K^{-1}

$$v_2 = \frac{nC_VT_1 + P_2v_1}{P_2 + C_VP_2/R} = \frac{5 \cdot 51{,}56 \cdot 473{,}2 \cdot 0{,}04129 + 1 \cdot 20}{1 + 5 \cdot 1/1{,}987} = 1\,437{,}5\ \text{l}.$$

$$T_2 = \frac{P_2v_2}{nR} = \frac{1 \cdot 1437{,}5}{51{,}56 \cdot 0{,}082} = 339{,}8\text{K}.$$

Variația de entropie, pentru 1 mol de azot, cu temperatura și presiunea considerînd o cale reversibilă de realizare a procesului este:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P\frac{dT}{T} - \int_{P_1}^{P_2} R\frac{dP}{P} = 6{,}83\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Observație: Variația de entropie pentru acest proces adiabatic este > 0, deoarece procesul este ireversibil.

2.28. *Să se calculeze variația de entropie pentru transformarea a* 2 moli *de amoniac lichid la temperatura de* —40°C *în amoniac gaz la* 200°C, *la presiune constantă de* 1 atm.

Se cunosc datele din tabelul 2.4.

Tabelul 2.4

Substanța	$(\Delta H_{vap})_{239{,}7}$, kcal · mol^{-1}	C_P^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$NH_3(g)$	5,56	$8{,}04 + 7 \cdot 10^{-4}T + 5{,}1 \cdot 10^{-5}T^2$
$NH_3(l)$		17,9

Rezolvare

Variația de entropie cu temperatura la presiune constantă pentru n moli de substanță este dată de relația:

$$\Delta s = n\int_{T_1}^{T_2} C_P^0\frac{dT}{T},$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece în timpul procesului are loc și o transformare de fază, variația de entropie este egală cu:

$$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_{vap}} (C_P^0)^l \frac{dT}{T} + \frac{n\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + n\int_{T_{vap}}^{T_2} (C_P^0)^g \frac{dT}{T} =$$

$$= \int_{233}^{239,7} 2 \cdot 17,9 \frac{dT}{T} + 2\frac{5560}{239,7} + \int_{239,7}^{473} 2(8,04 + 7 \cdot 10^{-4}T +$$

$$+ 5,1 \cdot 10^{-5}T^2)\frac{dT}{T} = 59,486 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2.29. *Un mol de* H_2 *se află la* 25°C *la* $P = 1$ atm. *După o transformare la entropie constantă, gazul ajunge la parametri* T_1 *și* P_1. *Știind că* $\Delta H = 2\,126$ cal $\cdot$ mol^{-1} *și* $C_P^0 = 7$ cal $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ K^{-1}, *să se calculeze* T_1 *și* P_1, *considerînd comportare ideală a gazului.*

Rezolvare

Pentru un gaz ideal entalpia este funcție doar de temperatură:

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_1} C_P \, dT = C_P \, \Delta T = C_P(T_1 - T_0)$$

și

$$T_1 = T_0 + \frac{\Delta H}{C_P} = 298 + \frac{2\,126}{7} = 602\text{K}.$$

Dar:

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_1} C_P \frac{dT}{T} - R\int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} = 0.$$

Atunci: $R \lg \frac{P_1}{P_0} = C_P \lg \frac{T_1}{T_0}$ și $P_1 \cong 10$ atm.

2.30. *Să se calculeze variația energiei libere și a entalpiei libere, la trecerea izotermă a* 1 *mol de gaz ideal de la presiunea de* 10 atm *la presiunea de* 1 atm *la temperatura de* 25°C.

Rezolvare

$$dF = -P\,dV - S\,dT; \quad dG = -S\,dT + V\,dP.$$

Pentru un proces izoterm $dT = 0$ și deci:

$$dF = -P\,dV; \quad dG = V\,dP,$$

sau:

$$\Delta F = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Dar în condiții izoterme pentru un gaz ideal există *relația* Boyle-Mariotte:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2};$$

Deci: $\Delta F = \Delta G = -1,987 \cdot 2,303 \cdot 298 \lg \frac{10}{1} = -1\,364,6$ cal $\cdot$ mol^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

2.31. *Metacrilatul de butil lichid* ($C_8H_{14}O_2$) *are o densitate de* 0,88601 $g \cdot cm^{-3}$ *la* 30°C. *Care este variația entalpiei libere la comprimarea izotermă a* 1 mol *din această substanță de la* 1 atm *la* 20 atm?

Rezolvare

$$dG = -S\,dT + V\,dP.$$

Pentru $dT = 0$: $\Delta G = V\Delta P$.

Dar: $$V = \frac{M}{\rho} = \frac{142,1}{0,88601} = 160,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1},$$

Deci: $\Delta G = 160,4 \cdot 19 = 3\,047,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} = 73,8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Observație: Calculul este corect numai în cazul în care lichidul nu-și schimbă volumul cu presiunea, fapt ce este valabil pentru domeniul de presiuni date.

2.32. *Să se calculeze* Q, L, ΔU, ΔH, ΔS ΔF *și* ΔG *la comprimarea unui mol de oxigen de la* 1 atm *la* 50 atm, *la* 30°C. *Se presupune comportare de gaz ideal.*

Rezolvare

$$L = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = +RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 2355,7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$Q = -L$, pentru un proces izoterm.

$\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$ — deoarece pentru un gaz ideal ΔU și ΔH sînt funcții numai de temperatură.

$$\Delta S = -R\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = -1,987 \cdot 2,303 \lg \frac{50}{1} = -7,774 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot {}^{\circ}\text{K}.$$

Deoarece $dT = 0$: $$dF = -S\,dT - P\,dV.$$

$$\Delta F = -RT\int_{P_1}^{P_2} d \ln V = RT\int_{P_1}^{P_2} d \ln P =$$

$$1,987 \cdot 303 \cdot 2,303 \lg \frac{50}{1} = 2\,355,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Sau $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -303(-7,774) = 2\,355,5$ cal $\cdot$ mol^{-1}.

Pentru variația de entalpie liberă: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,

deci: $\Delta G = \Delta F = 2\,355,5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.33. *Un mol de apă-vapori este comprimat reversibil la apă lichidă la punctul de fierbere,* 100°C. *Căldura de vaporizare a apei la* 100°C *și* 760 mm Hg *este* 539,7 cal $\cdot$ g^{-1}. *Să se calculeze lucrul mecanic, cantitatea de căldură și funcțiile termodinamice:* ΔH, ΔU, ΔG, ΔF *și* ΔS.

Rezolvare

$L = -P\Delta V = -P(V_l - V_{vap}) \cong PV_{vap} = RT = 741 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$Q = \Delta H = -539,7 \cdot 18 = -9\,720 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = -9\,720 + 741 = -8\,979 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta G = \int V \, dP = 0; \quad \Delta F = L = 741 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-9\,720}{373} = -26{,}0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -9\,720 - 373(-26) = 0.$$

2.34. *Să se calculeze lucrul de volum, variația de entropie și variația de entalpie liberă, pentru cazul că* 1 mol *de* C_6H_6 *se vaporizează la punctul normal de fierbere la* 1 atm *(deci izoterm-izobar).*

Se cunosc: $T_{vap} = 353{,}3\text{K}$ *și* $\Delta H_{vap} = 7\,350$ cal $\cdot$ mol^{-1}.

Se consideră comportare ideală a vaporilor.

Rezolvare

$$L = -\int_{V_l}^{V_v} P \, dV = -P(V_v - V_l) \approx -PV_v = -RT = -702 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S = S_v - S_l = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{7\,350}{353{,}3} = 20{,}80 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta G = G_v - G_l = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_{vap} - T_{vap} \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = 0.$$

2.35. *Să se stabilească expresiile de calcul pentru funcțiile* L, Q, ΔU, ΔH, ΔS, ΔG, ΔF *în cazul procesului de destindere izotermă reversibilă (quasistatică) a unui mol de gaz real care urmează ecuația de stare* van der Waals,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

de la volumul inițial V_1 *la volumul final* V_2.

Rezolvare

Utilizînd relația lucrului de volum:

$$L = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

Înlocuind P rezultă: $L = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV =$

$$= RT \ln \frac{V_1 - b}{V_2 - b} + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right).$$

Variația de energie internă este:

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru gazul van der Waals:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{a}{V^2}.$$

Atunci:

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2}\,\mathrm{d}V = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right).$$

Din relația principiului I rezultă Q:

$$Q = \Delta U - L = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}.$$

Pentru calculul variației de entalpie se aplică relația de definiție:

$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV)$, sau după integrare:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV).$$

Produsul PV se obține din ecuația de stare:

$$PV = RT\frac{V}{V-b} - \frac{a}{V} \text{ și atunci: } \Delta(PV) = \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}\left[RT\frac{V}{V-b} - \frac{a}{V}\right].$$

Integrînd la temperatură constantă și rearanjînd se obține:

$$\Delta(PV) = bRT\left(\frac{1}{V_2 - b} - \frac{1}{V_1 - b}\right) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right).$$

Variația de entalpie este astfel:

$$\Delta H = bRT\left(\frac{1}{V_2 - b} - \frac{1}{V_1 - b}\right) + 2a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right).$$

Procesul fiind izoterm:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b},$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = bRT\left(\frac{1}{V_2 - b} - \frac{1}{V_1 - b}\right) + 2a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) - RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

și

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) - RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} = L.$$

2.36. *Presiunea de vapori a bioxidului de carbon subrăcit la* $-59°C$ *este* 3 495 mm Hg, *iar cea a bioxidului de carbon solid, la aceeași temperatură este* 3 294,6 mm Hg.

Scanned with OKEN Scanner

Care este variația de entalpie liberă cînd 1 mol *de* CO_2 *subrăcit se solidifică la această temperatură? Se presupune că vaporii au o comportare ideală.*

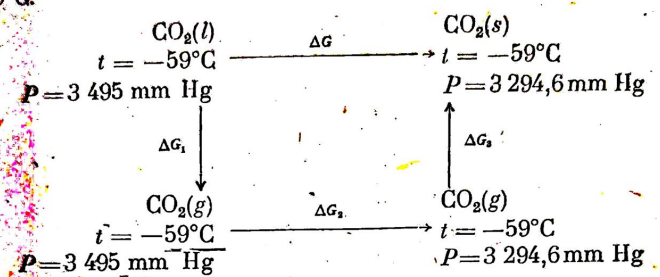
Rezolvare

Procesul ireversibil de solidificare a unui mol de CO_2 se poate înlocui cu trei procese parțiale, reversibile între aceleași stări inițială și finală:

a) vaporizarea reversibilă a bioxidului de carbon subrăcit la presiune constantă $P_1 = 3\,495$ mm Hg și $t = -59°C$;

b) detenta vaporilor de CO_2 la presiunea $P_2 = 3\,294{,}6$ mm Hg;

c) condensarea reversibilă a vaporilor la presiune constantă P_2 și $t = -59°C$.



Pentru procesele parțiale, variația de entalpie liberă este:

a) $\Delta G_1 = 0$

c) $\Delta G_3 = 0$ (procese reversibile la T, P constante);

$$b)\ \Delta G_2 = -\int_{T_1}^{T_2} S\,dT + \int_{P_1}^{P_2} V\,dP = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} =$$

$$= 2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 214{,}2 \lg \frac{3\,294{,}6}{3\,495{,}0} = -25{,}13 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pentru întregul proces: $\Delta G = \Delta G_2 = -25{,}13$ cal $\cdot$ mol^{-1}.

$\Delta G < 0$, deci procesul este spontan în sensul considerat.

2.37. *O reacție chimică este realizată reversibil într-o celulă de electroliză la presiunea de* 2 atm *și la temperatura constantă de* 200°C. *Energia electrică obținută la degajarea a* 5 moli *de gaz este* 65 400 cal. *Reacția respectivă se realizează ireversibil la aceeași temperatură și presiune. Se obține un lucru de* 24 500 cal *sub formă de energie electrică, iar* 45 000 cal *sub formă de căldură se absorb la degajarea* a 5 moli *gaz.*

Să se calculeze l, l_{el}, q, Δs, Δu, Δh, Δg, Δf *pentru cele două procese, considerînd comportare ideală a gazului.*

Rezolvare

Stările inițiale și finale sînt aceleași pentru cele două procese. De aceea:

$$\Delta u_r = \Delta u_{ir},\ \Delta s_r = \Delta s_{ir} \ldots$$

Scanned with OKEN Scanner

Diferență există pentru l_{ir} și q, deoarece lucrul de expansiune, l_r, este același:

$$l_r^{el} = -65\,400 \text{ cal}, \quad l_{ir}^{el} = -24\,500, \quad q_{ir} = +45\,000 \text{ cal},$$

$$l_r = l_{ir} = -P\Delta v \simeq -pv_{gaz}.$$

Pentru gazul ideal: $\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$ deci: $V = V_0 \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0}$

și înlocuind: $V = 22\,400 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{473}{273} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$l_r = l_{ir} = -2 \cdot 5 \cdot 22\,400 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{473}{273} = -194\,050 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm},$$

sau $$l_r = l_{ir} = -4\,700 \text{ cal}.$$

Pentru calculul lui q_r: $\Delta u_r = \Delta u_{ir}$,

sau $q_r + l_r + l_r^{el} = q_{ir} + l_{ir} + l_{ir}^{el}$ și $q_r = q_{ir} + l_{ir} + l_{ir}^{el} - l_r - l_r^{el}$.

$$q_r = 45\,000 - 4\,700 - 24\,500 + 4\,700 + 65\,400 = 85\,900 \text{ cal}.$$

Rezultă atunci: $\Delta u_r = \Delta u_{ir} = q_r + l_r + l_r^{el} = 85\,900 - 4\,700 - 65\,400 = 15\,800$ cal.

Pentru $\Delta s_r = \Delta s_{ir}$; $\Delta s_r = \frac{q_r}{T} = \frac{85\,900}{473} = 181{,}5 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$,

$$\Delta s_{ir} = 181{,}5 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Pentru $\Delta h_r = \Delta h_{ir}$; $\Delta h_r = \Delta h_{ir} = \Delta u_r + P\Delta v = \Delta u_r - l_r$,

$$\Delta h_r = \Delta h_{ir} = 15\,800 + 4\,700 = 20\,500 \text{ cal}.$$

Variația de entalpie liberă este egală cu lucrul electric produs în condiții reversibile la P și T constante:

$$\Delta g_r = l_r^{el} = -65\,400 \text{ cal}$$

și deoarece

$$\Delta g_r = \Delta g_{ir}; \quad \Delta g_{ir} = -65\,400 \text{ cal}.$$

Pentru $\Delta f_r = \Delta f_{ir}$; $\Delta f_r = \Delta g_r - P\Delta v = \Delta g_r + l_r$.

Deci: $\Delta f_r = \Delta f_{ir} = -65\,400 - 4\,700 = -70\,100$ cal.

În tabelul 2.5 sînt sintetizate toate rezultatele.

Tabelul 2.5

Funcția	*Valoare în proces reversibil, cal*	*Valoare în proces ireversibil, cal*
l^{el}	−65 400	−24 500
l	− 4 700	− 4 700
q	85 900	45 000
Δu	15 800	15 800
Δh	20 500	20 500
Δs	181,6	181,6
Δg	−65 400	−65 400
Δf	−70 100	−70 100

Scanned with OKEN Scanner

2.38. *Pentru o substanță capacitatea calorică molară* C_P^0 *are următoarele valori* (*în* cal · mol^{-1} · K^{-1}).

$(C_P^0)^S = 5 \cdot 10^{-5} T^3$ (*pentru* $0 < T < 50$ K)

$(C_P^0)^S = 6$ (*pentru* $50 \leqslant T \leqslant 200$ K)

$(C_P^0)^l = 7$ (*pentru* $200 \leqslant T \leqslant 500$ K)

Temperatura de topire este $T_{top} = 200$ K, *iar entalpia de topire* $\Delta H_{top} = 400$ cal · mol^{-1}.

a) Să se calculeze pe baza principiului III *al termodinamicii entropia absolută a acestei substanțe la* 400 K.

b) Să se calculeze variația de entalpie, variația de entropie și variația de entalpie liberă de topire la 150 K. *Ce interpretare se poate da pentru semnul lui* ΔG_{top} *la această temperatură?*

Rezolvare

a) Pe baza principiului III

$$S_{400}^0 = \int_0^{50} \frac{(C_P^0)^s}{T} \, dT + \int_{50}^{200} \frac{(C_P^0)^S}{T} \, dT + \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} + \int_{200}^{400} \frac{(C_P^0)^l}{T} \, dT.$$

După înlocuiri: $S_{400}^0 = 17{,}27$ cal · mol^{-1} · K^{-1}.

b) Utilizînd legea lui Kirchhoff

$$(\Delta H_{top})_{150} = (\Delta H_{top})_{200} + \int_{200}^{150} \Delta C_P^0 \, dT,$$

$$\Delta C_P^0 = (C_P)^l - (C_P)^S = 7 - 6 = 1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Atunci: $(\Delta H_{top})_{150} = 400 + 1 \cdot (150 - 200) = 350$ cal · mol^{-1}.

Similar: $(\Delta S_{top})_{150} = (\Delta S_{top})_{200} + \int_{200}^{150} \frac{\Delta C_P^0}{T} \, dT = 1{,}713$ cal · mol · K^{-1}.

Variația de entalpie liberă de topire este:

$$(\Delta G_{top})_{150} = (\Delta H_{top})_{150} - 150 \cdot (\Delta S_{top})_{150},$$

sau:

$$(\Delta G_{top})_{150} = 350 - 257 = 93 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} > 0.$$

Semnul lui $(\Delta G_{top})_{150}$ arată că procesul de topire nu este spontan la această temperatură.

2.39. *Cunoscîndu-se datele din tabelul* 2.6, *să se calculeze:*

Tabelul 2.6

Substanța	$(\Delta H_{top})_{178}$ kcal · mol^{-1}	S_{90}^0 cal · mol^{-1} · K^{-1}	C_P^0 cal · mol^{-1} · K^{-1}
Hexan (*s*)	3,110	15,33	$6{,}8 + 0{,}128\,T$; $90 \leqslant T \leqslant 178$
Hexan (*l*)	—	—	$28{,}4 + 0{,}06\,T$; $T \geqslant 178$

Scanned with OKEN Scanner

a) Entropia molară a hexanului lichid la $P = 1$ atm *şi* $T = 298$ K;

b) Entropia molară standard a hexanului gaz considerînd starea de gaz perfect, la $P = 1$ atm *şi* $T = 298$ K.

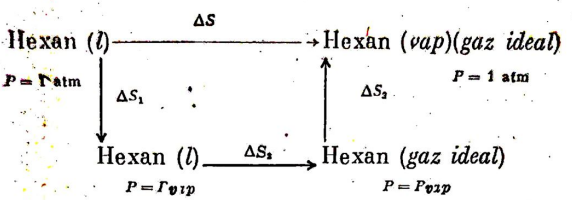
c) *Entalpia liberă standard de vaporizare,* ΔG^0_{298}.

Rezolvare

$$a)\ (S^0_{298})_l = (S^0_{00})_s + \int_{90}^{178} (C^0_P)_s \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} + \int_{178}^{298} (C^0_P)_l \frac{dT}{T} =$$

$$= 70{,}55 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

b) Deoarece la 298 K şi $P = 1$ atm starea lichidă şi de vapori nu sînt în echilibru trebuie aleasă o cale reversibilă pentru calcul:



$$(S^0_{298})_{vap} = (S^0_{298}) + \Delta S; \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$\Delta S_1 \approx 0$ (variaţia entropiei cu presiunea în stare condensată),

$$\Delta S_2 = \frac{(\Delta H_{vap})}{298} = \frac{7\,400}{298} = 24{,}84 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta S_3 = -\int_{P_{vap}}^{1} \frac{R\,dP}{P} = -R \ln \frac{1}{P_{vap}} = R \ln P_{vap}.$$

$$\Delta S_3 = 1{,}987 \cdot 2{,}303 \log 0{,}26 = -2{,}66 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = 0 + 24{,}84 - 2{,}66 = 22{,}18 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$(S^0_{298})_{vap} = 70{,}55 + 22{,}18 = 92{,}73 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

c) Pentru calculul ΔG^0_{298} *de vaporizare* se poate folosi acelaşi ciclu:

$\Delta G^0_T = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$.

$\Delta G_1 \approx 0$ (variaţia entalpiei libere cu presiunea în fază condensată).

$\Delta G_2 = 0$ (echilibru la 298K şi P_{vap}).

$$\Delta G_3 = \int_{P_{vap}}^{1} V\,dP = RT \int_{P_{vap}}^{1} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{1}{P_{vap}} = -RT \ln P_{vap}.$$

$$\Delta G^0_T = -RT \ln P_{vap}.$$

La 298K $P_{vap} < 1$, deci $\Delta G^0_{298} > 0$ şi faza lichidă este cea stabilă.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea ΔG^0_{298} este:

$$\Delta G^0_{298} = -1{,}987 \cdot 2{,}303 \cdot 298 \log 0{,}26 = 800 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2.40. *Staniul suferă la temperatura camerei și* $P = 1$ atm *transformarea alotropică:*

$$\text{Sn}(alb) \rightleftharpoons \text{Sn}(cenușiu)$$

Să se determine temperatura transformării dacă se cunosc datele din tabelul 2.7.

Tabelul 2.7

Substanța	$(\Delta H^0_{298})^f$, cal · mol^{-1}	S^0_{298} cal · mol^{-1} · K^{-1}	C^0_P cal · mol^{-1} · K^{-1}
Sn(*alb*)	0	12,5	6,25
Sn(*cenușiu*)	−520	10,7	6,15

Rezolvare

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^0_P \, dT - T\left[\Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C^0_P}{T} dT\right].$$

Pe baza datelor: $\Delta H^0_{298} = (H^0_{298})_{\text{Sn(cenușiu)}} - (\Delta H^0_{298})_{\text{Sn(alb)}} = -520$ cal · mol^{-1}.

$\Delta S^0_{298} = (S^0_{298})_{\text{Sn(cenușiu)}} - (S^0_{298})_{\text{Sn(alb)}} = 10{,}7 - 12{,}5 = -1{,}8$ cal · mol^{-1} · K^{-1}.

$\Delta C^0_P = (C^0_P)_{\text{Sn(cenușiu)}} - (C^0_P)_{\text{Sn(alb)}} = 6{,}15 - 6{,}25 = -0{,}1$ cal · mol^{-1} · K^{-1}.

$$\Delta G^0_T = -520 + \int_{298}^{T} (-0{,}1)\, dT - T\left[-1{,}8 + \int_{298}^{T} (-0{,}1) \frac{dT}{T}\right],$$

sau după integrare și rearanjare:

$$\Delta G^0_T = -490 + 1{,}13\ T + 0{,}23\ T \lg T.$$

Transformarea începe la temperatura T la care $\Delta G^0_T = 0$.

Atunci:

$$-490 + 1{,}13\ T + 0{,}23\ T \lg T = 0.$$

Rezultă:

$$T = \frac{2\,130}{4{,}9 + \lg T}.$$

Rezolvarea se poate face prin aproximări succesive:

— în prima aproximare se neglijează lg T.

$$T = \frac{2\,130}{4{,}9} = 434 \text{ K};$$

Scanned with OKEN Scanner

— în a doua aproximare se înlocuieşte această valoare, calculînd o nouă valoare T

$$T = \frac{2\,130}{4{,}9 + \lg 434} = 282 \text{ K};$$

— în a treia aproximare se înlocuieşte noua valoare, rezultînd

$$T = \frac{2\,130}{4{,}9 + \lg 282} = 289 \text{ K};$$

— în a patra aproximare:

$$T = \frac{2\,130}{4{,}9 + \lg 289} = 288 \text{ K};$$

— în a cincea aproximare:

$$T = \frac{2\,130}{4{,}9 + \lg 288} = 288\text{K}.$$

Obţinerea valorii constante pentru T indică obţinerea rezultatului. Deci transformarea are loc la $t \simeq 15°C$, valoare concordînd bine cu cea găsită experimental, $t_{exp} = 13{,}8°C$.

Rezolvarea se putea face şi grafic. Astfel, pentru diferite valori ale lui T se calculează ΔG^0_T. Se face o reprezentare $\Delta G^0_T = f(T)$, iar prin interpolare pentru $\Delta G^0_T = 0$ se obţine valoarea căutată pentru T.

2.41. *Să se determine care din formele alotropice ale carbonului este cea stabilă la temperatura obişnuită ($T = 298$ K). Pentru ce presiune grafitul şi diamantul sînt în echilibru la această temperatură?*

Se cunosc datele din tabelul 2.8.

Tabelul 2.8

Substanţa	$(\Delta H^0_{298})^c$, kcal · mol^{-1}	S^0_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	ρ g · cm^{-3}
C*(grafit)*	−94,050	1,36	2,26
C*(diamant)*	−94,484	0,58	3,513

Rezolvare

Forma stabilă va fi determinată de semnul variaţiei de entalpie liberă standard a procesului, deoarece în proces sînt implicate faze pure (deci nu apare parametrul compoziţie).

$$\text{Grafit} \xrightarrow{\Delta G^0_T} \text{Diamant}; \quad \Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T.$$

Căldura latentă a transformării de stare se calculeze din căldurile de combustie:

$$\Delta H^0_{298} = (\Delta H^0_{298})^c_{grafit} - (\Delta H^0_{298})^c_{diamant} = -94050 + 94484 = 434 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

Scanned with OKEN Scanner

Variația de entropie este:

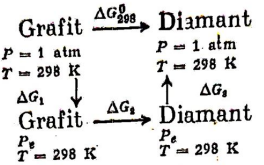
$$\Delta S^0_{298} = (S^0_{298})_{diamant} - (S^0_{298})_{grafit} = 0{,}58 - 1{,}36 = -0{,}78 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Atunci:

$$\Delta G^0_{298} = 434 + 298 \cdot 0{,}78 = 666 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$\Delta G^0_{298} > 0$, deci forma stabilă este grafitul.

Pentru calculul presiunii de echilibru se folosește ciclul:



$$\Delta G^0_{298} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 666 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Rezultă:

$$\int_1^{P_e} V_{gr}\, dP + \int_{P_e}^{1} V_d\, dP = 666; \ (\Delta G_2 = 0 \text{ la echilibru}),$$

în care V_{gr} și V_d sînt volumele molare ale grafitului și diamantului.

Considerînd volumele constante (incompresibilitatea fazelor condensate) se obține:

$$V_{gr}(P_e - 1) + V_d(1 - P_e) = 666 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 27\,480 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1},$$

sau

$$P_e = \frac{27\,480 + V_{gr} - V_d}{V_{gr} - V_d} = \frac{27\,480}{V_{gr} - V_d} + 1,$$

$$V_{gr} = \frac{12}{2{,}26} = 5{,}31 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ și } V_d = \frac{12}{3{,}513} = 3{,}42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Atunci: $P_e = 14\,542$ atm.

2.42. *Pentru transformarea alotropă*

$$S(rombic) \rightleftharpoons S(monoclinic)$$

s-a calculat valoarea $\Delta G^0_T = 0$ *la* $T = 368{,}5$ K. *În tabelul* 2.9 *sînt redate valorile entalpiilor (raportate la valoarea de la* 0 K) *și entropiile absolute evaluate din capacități calorice la presiune constantă* (C^0_P), *determinate calorimetric la o serie de temperaturi.*

Să se calculeze funcțiile de energie liberă, $(G^0_T - H^0_0)/T$, *corespunzătoare celor două forme alotrope, variația aceleiași funcții la diferite temperaturi,* $(\Delta G^0_T - \Delta H^0_0)/T$, *variația de entalpie la* 0 K (ΔH^0_0) *și variația de entalpie liberă standard* (ΔG^0_T) *la temperaturile date.*

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.9

T, K	S(*rombic*)		S(*monoclinic*)	
	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	S_0^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	S_T^0
	cal · mol^{-1} · K^{-1}			
240	3,12	6,50	3,21	6,62
298,15	3,53	7,62	3,65	7,82
150	3,83	8,51	3,97	8,74
368,5	3,93	8,81	4,08	9,07

Rezolvare

Pentru calcularea funcţiilor de energie liberă se aplică relaţia derivată din definiţia funcţiei entalpiei libere:

$$\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = \frac{H_T^0 - H_0^0}{T} - S_T^0.$$

Cu această relaţie s-au obţinut valorile din tabelul 2.10.

Tabelul 2.10

T, K	S(*rombic*) $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$	S(*monoclinic*) $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$	$\frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_0^0}{T}$	ΔG_T^0
	cal · mol^{-1} · K^{-1}		cal · K^{-1}	cal
240	−3,38	−3,41	−0,03	33,3
298,15	−4,09	−4,17	−0,08	16,6
350	−4,68	−4,77	−0,09	9
368,5	−4,88	−4,99	−0,11	0

Pentru calculul variaţiei funcţiei de energie liberă a unei reacţii se aplică relaţia cunoscută:

$$\frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_0^0}{T} = \sum_{Pr} \nu_i \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)_i - \sum_{R} \nu_i \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)_i,$$

în care sumele sînt peste produşi (Pr) şi respectiv reactanţi (R).
Pentru transformarea alotropă dată rezultă:

$$\frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_0^0}{T} = \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)_{monoclinic} - \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)_{rombic}.$$

Valorile calculate sînt redate în tabelul 2.10. Pentru a calcula valoarea ΔH_0^0 se aplică relaţia:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_0^0}{T} + \frac{\Delta H_0^0}{T},$$

Scanned with OKEN Scanner

Cunoscînd $\Delta G^0_{368,5} = 0$ și valoarea variației funcției de energie liberă la aceeași temperatură, $-0{,}11$ cal $\cdot$ K^{-1}, se obține $\Delta H^0_o = 40{,}5$ cal. Cu această valoare și pe baza ultimei relații se poate calcula și variația de entalpie liberă standard a procesului la diferite temperaturi. Valorile calculate pentru ΔG^0_T sînt date, de asemenea, în tabelul 2.10.

2.43. *În cazul unui sistem închis în care singurul proces ireversibil este o reacție chimică, relația bilanțului de entropie* (problema **2.1**) *devine:*

$$T\mathrm{d}s_{sist} = \delta q_{tr} + \delta q'.$$

După De Donder, Prigogine *și* Defay *se definește afinitatea prin relația:*
$\delta q' = \mathbf{A}\mathrm{d}\xi \geqslant 0$, *în care* ξ *este avansarea reacției chimice.*

Să se stabilească expresiile diferențialelor funcțiilor u, h, f, g *și să se exprime afinitatea cu ajutorul derivatelor parțiale ale acestor funcții.*

Rezolvare

Înlocuind în relația entropiei expresia pentru $\delta q'$ se obține

$$T\,\mathrm{d}s_{sist} = \delta q_{tr} + \mathbf{A}\mathrm{d}\xi.$$

Pe baza principiului I,

$$\delta q_{tr} = \mathrm{d}u + P\,\mathrm{d}v; \qquad \delta q_{tr} = \mathrm{d}h - v\,\mathrm{d}P.$$

După înlocuiri se obțin două din expresiile cerute:

$$\mathrm{d}u = T\,\mathrm{d}s - P\,\mathrm{d}v - \mathbf{A}\mathrm{d}\xi,$$

$$\mathrm{d}h = T\,\mathrm{d}s + v\,\mathrm{d}P - \mathbf{A}\mathrm{d}\xi.$$

Indicele sist a fost omis ca fiind subînțeles.

Pe baza definițiilor $g = h - Ts$ și $f = u - Ts$, după diferențiere și substituție se obțin relațiile:

$$\mathrm{d}f = -s\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}v - \mathbf{A}\mathrm{d}\xi, \quad \mathrm{d}g = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}P - \mathbf{A}\mathrm{d}\xi.$$

Pentru a obține relațiile între afinitate și derivatele parțiale considerăm funcțiile $u(s, v, \xi)$, $h(s, P, \xi)$, $f(T, v, \xi)$ și $g(T, P, \xi)$. Prin diferențiere rezultă (de exemplu pentru g):

$$\mathrm{d}g = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,\xi}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,\xi}\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P}\mathrm{d}\xi.$$

Identificînd cu relațiile de mai sus, se obține:

$$\mathbf{A} = -\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{s,v} = -\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{s,P} = -\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T,v} = -\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

Cea mai importantă este ultima relație care leagă afinitatea de variația entalpiei libere de reacție. Utilizînd notația:

$$\Delta G_{P,T} = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad \text{rezultă:} \quad \mathbf{A} = -\Delta G_{P,T},$$

sau în condiții standard: $\mathbf{A}^0 = -\Delta G^0_T$.

Scanned with OKEN Scanner

2.44. *Să se calculeze* $\Delta G^0_{1\,000}$ *pentru reacția:*

$$C(grafit) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$$

cunoscînd $\Delta H^0_{298} = 17{,}89$ kcal; $(S^0_{298})_{CH_4} = 44{,}5$.

$(S^0_{298}) = 1{,}36$ *și* $(S^0_{298})_{H_2} = 31{,}21$ cal $\cdot$ mol$^{-1}\cdot$ K^{-1}.

Capacitățile calorice sînt:

$$(C^0_P)_C = 2{,}67 + 2{,}612\cdot 10^{-3}T - 1{,}16\cdot 10^5 T^{-2},$$

$$(C^0_P)_{H_2} = 6{,}947 - 0{,}199\cdot 10^{-3}T + 4{,}808\cdot 10^{-7}T^2,$$

$$(C^0_P)_{CH_4} = 3{,}422 + 17{,}845\cdot 10^{-3}T - 4{,}165\cdot 10^{-6}T^2.$$

Rezolvare

Din relația: $\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$

rezultă:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^0_P\, dT - T\left[\Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C^0_P}{T}\, dT\right],$$

$$\Delta S^0_{298} = (S^0_{298})_{CH_4} - (S^0_{298})_C - 2(S^0_{298})_{H_2} = -19{,}28 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

$$\Delta C^0_P = (C^0_P)_{CH_4} - (C^0_P)_C - 2(C^0_P)_{H_2} =$$

$$= -13{,}142 + 15{,}631\cdot 10^{-3}T - 5{,}1266\cdot 10^{-6}T^2 + 1{,}16\cdot 10^5 T^{-2}.$$

Atunci:

$$\Delta G^0_{1\,000} = 17\,890 + \int_{298}^{1\,000}(-13{,}142 + 15{,}631\cdot 10^{-3}T - 5{,}1266\cdot 10^{-6}T^2 +$$

$$+ 1{,}16\cdot 10^5 T^{-2})\, dT - 1\,000\left[-19{,}28 + \int_{298}^{1\,000}\left(-\frac{13{,}142}{T} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + 15{,}631\cdot 10^{-3} - 5{,}1266\cdot 10^{-6}T + 1{,}16\cdot 10^5 T^{-3}\right) dT\right] = 4{,}5911 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

2.45. *Să se calculeze* ΔG^0_{500} *pentru reacția:*

$$NO(g) + 1/2\, O_2(g) = NO_2(g)$$

cunoscînd funcțiile de energie liberă la 500 K *și entalpiile de formare standard la* 0 K *ale substanțelor (tabelul* 2.11).

Tabelul 2.11

Substanța	$\left(\frac{G^0_T - H^0_0}{T}\right)_{500}$, cal $\cdot$ mol$^{-1}\cdot$ K^{-1}	$(\Delta H^0_0)_f$, kcal $\cdot$ mol^{-1}
$O_2(g)$	−45,68	0
$NO(g)$	−46,76	21,48
$NO_2(g)$	−53,6	8,68

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Aplicînd relaţia:

$$\frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_o^0}{T} = \sum_{Pr} \nu_i \left(\frac{G_T^0 - H_o^0}{T}\right)_i - \sum_R \nu_i \left(\frac{G_T^0 - H_o^0}{T}\right)_i$$

sumele referindu-se la produşi (Pr) respectiv la reactanţi (R), se obţine:

$$\frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_o^0}{T} = 1 \cdot \left(\frac{G_T^0 - H_o^0}{T}\right)_{NO_2} - 1\left(\frac{G_T^0 - H_o^0}{T}\right)_{NO} - \frac{1}{2}\left(\frac{G_T^0 - H_o^0}{T}\right)_{O_2}$$

sau după înlocuiri:

$$\frac{\Delta G_{500}^0 - \Delta H_o^0}{500} = -53{,}6 + 46{,}76 + \frac{1}{2} \cdot 45{,}68 = 16 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Entalpia de reacţie la 0 K se calculează din entalpiile de formare:

$$\Delta H_o^0 = (\Delta H_o^0)_{NO_2} - (\Delta H_o^0)_{NO}.$$

Deci:

$$\Delta H_o^0 = 8{,}68 - 21{,}48 = -12{,}8 \text{ kcal}.$$

Utilizînd relaţia:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_o^0}{T} + \frac{\Delta H_o^0}{T},$$

rezultă:

$$\frac{\Delta G_{500}^0}{500} = 16 - \frac{12\,800}{500} = -9{,}6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$$

şi

$$\Delta G_{500}^0 = -9{,}6 \cdot 500 = -4\,800 \text{ cal}.$$

PROBLEME PROPUSE

1. Să se demonstreze următoarele relaţii:

a) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P = T - P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$; b) $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T}$;

c) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{C_V}{\alpha T V} + \frac{\alpha}{\beta}$; d) $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$;

e) $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P - V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P$.

Scanned with OKEN Scanner

2. Utilizînd expresia de definiție a *coeficientului* Joule-Thomson $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ să se arate că există relația

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -\left[\mu_{JT}\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_P + C_P\left(\frac{\partial \mu_{JT}}{\partial T}\right)_P\right].$$

3. Un mol de gaz ideal se destinde reversibil de la starea inițială de presiune P_1, volum V_1 și entropie S_1, la starea finală de parametri P_2, V_2 și S_2. Considerînd raportul capacităților calorice, $\gamma = C_P/C_V$, constant să se arate că există relația:

$$P_1 V_1^{\gamma} e^{-S_1/C_V} = P_2 V_2^{\gamma} e^{-S_2/C_V}.$$

4. Să se arate că există relația:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{TP}{C_V}\varkappa, \text{ în care } \varkappa = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Să se utilizeze atît *metoda* Bridgeman (problema 2.19) cît și *metoda determinanților* Jacobieni (*metoda* Shaw).

5. Să se stabilească expresii de calcul în funcție de P, V, T, C_P, C_V și derivatele acestora, pentru următoarele derivate parțiale:

a) $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$; b) $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$; c) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H$;

d) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$; e) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U$.

Să se calculeze valorile acestor derivate pentru gazul ideal și valorile derivatelor (*b*) — (*e*) pentru un gaz care urmează ecuația de stare van der Waals.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

6. Să se stabilească relațiile:

$$\beta_S = \frac{C_V}{C_P}\beta \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P,$$

în care β_S este coeficientul de compresibilitate adiabatic definit prin relația:

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S.$$

Să se arate că pentru un gaz a cărui ecuație de stare este $P(V-b) = RT$, există relația:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{C_V(V-b)}{P(C_V+R)}.$$

Scanned with OKEN Scanner

7. Un termostat cu apă este menținut la o temperatură de 97°C, temperatura mediului ambiant fiind de 27°C. Într-un anumit timp termostatul pierde 1 000 cal prin izolația sa. Să se determine variația de entropie a apei în termostat și a aerului în cameră.
Să se stabilească dacă procesul este reversibil sau nu.

8. Un mol de gaz ideal aflat la 400 K se destinde reversibil și izoterm de la 40 l la 80 l. Să se calculeze: lucrul efectuat de gaz și variația de entropie a procesului.
Să se explice faptul că $\Delta S \neq 0$, deși procesul este reversibil.

9. Să se calculeze ΔS, ΔH și ΔU pentru procesul:
1 mol H_2O (l, 20°C, 1 atm) → 1 mol H_2O (g, 250°C, 1 atm) cunoscînd: $(C_P^0)_{H_2O}^l = 18$; $(C_P^0)_{H_2O}^g = 8{,}6$ cal·mol^{-1}·K^{-1},

$$(\Delta H_{vap})_{373} = 9{,}72 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

10. Să se calculeze variația de entropie la încălzirea unui mol de iod (la presiunea de 1 atm) de la 25°C la temperatura de 184°C. Se cunosc datele din tabelul 2.12.

Tabelul 2.12

Substanța	$(\Delta H_{top})_{386}$, kcal · mol^{-1}	$(\Delta H_{vap})_{457}$, kcal · mol^{-1}	C_p^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$I_2(s)$	3,74	—	$13{,}07 + 3{,}12 \cdot 10^{-4}(t-25)$ ($pt.$ $25 < t < 113{,}6$)
$I_2(l)$	—	6,1	19,5

11. Pentru reacția:
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$, ΔS_{298}^0 calculată pe baza principiului III este negativă. Trebuie să tragem concluzia că această reacție este imposibilă?

12. Volumul molar al unei substanțe la temperatura de 25°C și la presiuni cuprinse între 0 și 10 000 atm este dat de relația empirică:

$$V = a + bP + cP^2, \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Să se calculeze variația entalpiei libere pentru un mol de substanță ce trece de la presiunea de 1 000 atm la 10 000 atm, la 25°C.

13. Variația de entalpie liberă standard pentru un proces este la 298 K, $\Delta G_{298}^0 = A$ cal · mol^{-1}.
Pentru același proces variația de entalpie standard (în cal · mol^{-1}) este o funcție de temperatură de forma:

$$\Delta H_T^0 = a + bT + cT^2 + \mathrm{d}T^3.$$

Să se obțină o funcție de temperatură pentru ΔG_T^0 a acestui proces.

14. Să se arate că în cazul unui gaz ideal există pentru energia liberă relațiile:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S - R, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V,$$

Scanned with OKEN Scanner

și respectiv pentru entalpia liberă:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S + R, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = -P.$$

15. În afară de funcțiile energie liberă (F) și entalpie liberă (G) se mai utilizează în unele cazuri *funcția lui* Massieu definită:

$$\Phi = -\frac{F}{T} = -\frac{U}{T} + S$$

și *funcția lui* Planck definită:

$$\psi = -\frac{G}{T} = -\frac{H}{T} + S.$$

Să se arate că în cazul acestor funcții există relațiile diferențiale:

$$d\Phi = \frac{U}{T^2}\,dT + \frac{P}{T}\,dV \text{ și } d\psi = \frac{H}{T^2}\,dT - \frac{V}{T}\,dP.$$

16. Se consideră procesul de topire a unui mol de gheață la presiune constantă de 1 atm:

$$H_2O\ (solid) \rightleftharpoons H_2O\ (lichid)$$

Să se stabilească semnul variației de entalpie liberă a procesului (ΔG_{topire}) la temperaturile de $-10°C$, $0°C$ și $+10°C$.

17. Să se arate că: $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{nRv^2}{2n^2a - Pv^3}$ pentru un gaz a cărei ecuație de stare este:

$$Pv = nRT - \frac{n^2a}{v^2}.$$

18. Să se calculeze Q, L, ΔU, ΔH, ΔG și ΔF pentru:

a) destinderea izotermă la 300 K în vacuum, a unui mol de gaz monoatomic ideal, de la 10 l la 20 l.

b) destinderea izotermă reversibilă, la 300 K, a aceluiași gaz, de la 10 l la 20 l.

19. Să se calculeze U, H, S, C_V C_P și G pentru un mol de azot la 500°C și 100 atm, presupunînd că este un gaz ideal, dacă $S^0_{273} = 45{,}8 cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ și $C^0_P = 6{,}5 + 0{,}001\ T\ cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Entalpia la temperatura de 0°C și presiunea de 1 atm se consideră convențional egală cu zero.

20. Să se demonstreze că ecuația izentropei unui fluid urmînd ecuația termică de stare a lui van der Waals are forma:

$$T(V - b)^{R/C_V} = constant.$$

Scanned with OKEN Scanner

21. Să se arate că pentru un gaz care se comportă conform ecuației de stare van der Waals, entropia molară poate fi exprimată prin relația:

$$S = C_V \ln T + R \ln (V - b) + S_0,$$

în care S_0 este o constantă.

22. Să se calculeze variația entalpiei libere la încălzirea izobară a 1 mol de benzen lichid de la 280 K la 330 K. Se cunosc: $S^0_{298} = 64{,}34$ cal · mol^{-1} · K^{-1}, $C^0_p = 14{,}22 + 0{,}0609\ T$(cal · mol^{-1} · K^{-1}), $P = 1$ atm.

23. Să se calculeze variația entalpiei libere molare a apei într-un proces cu starea inițială 898 K și 1 atm și starea finală 450 K și 0,1 atm. Se cunosc: $C_{P,l} = 18$ cal · mol^{-1} · K^{-1}, $C_{P,v} = 8{,}6$ cal · mol^{-1} · K^{-1}, $S^0_{298,l} = 16{,}72$ cal · mol^{-1} · K^{-1}, $\Delta H_{vap} = 9\,730$ cal · mol^{-1}.

24. Să se calculeze variația de entropie la 298 K pentru reacțiile:

a) $Al_2O_3(s) + 3C(grafit) = 2Al(s) + 3CO(g)$;

b) $Al_2O_3(s) + 6HCl(g) = 2AlCl_3(s) + 3H_2O(g)$;

dacă se cunosc entropiile standard pentru substanțele:

Substanța	C (*grafit*)	Al(*s*)	CO(*g*)	$H_2O(g)$	HCl(*g*)	$AlCl_3(s)$	$Al_2O_3(s)$
S^0_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	1,361	6,769	47,301	45,106	44,617	40,0	12,186

25. Pentru reacția:

$$2Hg(l) + Cl_2(g) = Hg_2Cl_2(s)$$

$$\Delta H^0_{298} = -63{,}237 \text{ kcal și } \Delta G^0_{298} = -50{,}237 \text{ kcal.}$$

Să se calculeze variația de entropie standard a reacției.

26. Pentru reacția:

$$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightleftarrows CO_2(g)$$

se cunosc următoarele valori pentru funcțiile de energie liberă la 2 000 K și entalpiile de formare la 0 K (tab. 2.13).

Tabelul 2.13

Substanța	CO(*g*)	$O_2(g)$	$CO_2(g)$
$\left(\frac{G^0_T - H^0_0}{T}\right)$, cal · mol^{-1} · K^{-1}	−53,93	−56,1	−61,85
$(\Delta H^0_0)'$, kcal · mol^{-1}	−27,202	0	−94,0598

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze variația de entalpie liberă standard la 2 000 K(ΔG^0_{2000}).

27. Forța electromotoare a elementului galvanic:

$$(-)\ Hg\,|\,Hg_2Cl_2\,|\,HCl_{(c=c,1)}\,|\,Cl_2 - (Pt - Ir)\ (+)$$

la 25°C, este 1,0896 V. Coeficientul de temperatură al pilei este — 0,000945 $V \cdot K^{-1}$. Să se calculeze entalpia liberă standard de formare, entropia absolută și entalpia standard de formare a clorurii mercuroase la această temperatură dacă entropiile absolute ale mercurului și clorului, la 25°C, sînt respectiv 18,54 și 53,3 $cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

28. Un element galvanic în care se desfășoară reacția

$$Ag(s) + 1/2\ Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons AgCl(s) + Hg(l)$$

are forța electromotoare $E^0_{293} = 0{,}0455$ V. Variația de entalpie a reacției este $\Delta H^0_{298} = 1\,276$ cal.
Să se calculeze pentru reacția dată ΔG^0_{298}, ΔS^0_{298} și coeficientul de temperatură al f.e.m., dE^0/dT.

Scanned with OKEN Scanner

3

SOLUȚII.
MĂRIMI PARȚIAL MOLARE

3.1. La 18°C, 100 g *de apă dizolvă* 53,846 g *de clorură de calciu formînd o soluție saturată. Densitatea soluției este* 1,3420 g · cm^{-3}.

Să se exprime concentrația soluției în procente de masă, molaritate, molalitate, fracție molară și procente de moli.

Rezolvare

a) Dacă g_1 și g_2 sînt masele celor doi componenți, concentrația exprimată în procente de masă, w_2, este:

$$w_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} 100 = \frac{53{,}846}{100 + 53{,}846} 100 = 35\% \text{ clorură de calciu;}$$

b) Molaritatea (numărul de moli dizolvați în 1 000 cm^3 de soluție) C_2 este: $C_2 = n_2 \frac{1\,000}{v}$;

în care: v este volumul de soluție: n_2 — numărul de moli,

$$C_2 = \frac{53{,}846}{110{,}99} 1\,000 \frac{1{,}3420}{153{,}846} = 4{,}23 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

c) Molalitatea (numărul de moli de substanță dizolvată într-un kg de solvent):

$$m = \frac{1\,000\, n_2}{g_1} = \frac{1\,000 \cdot 53{,}846}{100 \cdot 110{,}99} = 4{,}85 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

d) Fracția molară (numărul de moli de component raportat la numărul total de moli din soluție):

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{53{,}846/110{,}99}{53{,}846/110{,}99 + 100/18} = 0{,}0803.$$

e) Procentul molar este: 0,0803 · 100 = 8,03%.

Observație: Pentru un sistem de doi componenți, notația 1 se referă la solvent (sau componentul cel mai volatil), iar 2 la substanța dizolvată. Pentru molalitate nu s-a utilizat indice fiindcă este referitoare prin definiție la substanța dizolvată. Avantajul folosirii molalității față de molaritate constă în aceea că prima concentrație nu depinde de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.1 prezintă transformările de concentrații uzuale. Se propune ca exercițiu suplimentar, să se stabilească toate aceste relații de transformare

Tabelul 3.1

Concentrația	w_2	X_2	m	C_2
w_2	—	$\dfrac{X_2M_2}{X_2M_2+(1-X_2)M_1}\,100$	$\dfrac{mM_2}{1\,000+mM_2}\,100$	$\dfrac{C_2M_2}{1000\,\rho}\,100$
X_2	$\dfrac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_2}{M_2}+\frac{100-w_2}{M_1}}$	—	$\dfrac{mM_1}{mM_1+1000}$	$\dfrac{C_2M_1}{C_2(M_2-M_1)+1000\rho}$
m	$\dfrac{1000\,w_2}{M_2(100-w_2)}$	$\dfrac{1000\,X_2}{M_1(1-X_2)}$	—	$\dfrac{1000\,C_2}{1\,000\rho-C_2M_2}$
C_2	$\dfrac{1\,000\,w_2\,\rho}{100\,M_2}$	$\dfrac{1\,000\,X_2\,\rho}{M_1+X_2(M_2-M_1)}$	$\dfrac{1\,000-m\rho}{1\,000+mM_2}$	—

3.2. *O funcție omogenă* $f(x, y, z,...)$ *de grad* α *este definită prin identitatea*

$$f(kx,\ ky,\ kz\ldots.) = k^{\alpha}f(x,\ y,\ z\ldots)$$

Funcțiile termodinamice v, u, h, s, f, g *sînt funcții omogene de gradul întîi. Aplicînd teorema lui* Euler *asupra funcțiilor omogene, să se exprime funcțiile de mai sus prin mărimile parțial molare corespunzătoare.*

Rezolvare

Derivînd identitatea dată în funcție de k, rezultă:

$$\frac{\partial f(kx,\ ky,\ kz\ldots)}{\partial kx}\cdot\frac{\partial kx}{\partial k}+\frac{\partial f(kx,\ ky,\ kz\ldots)}{\partial ky}\cdot\frac{\partial ky}{\partial k}+$$

$$+\ldots=\alpha k^{\alpha-1}f(x,\ y,\ z),$$

sau:

$$\frac{\partial f(kx,\ ky,\ kz\ldots)}{\partial kx}\cdot x+\frac{\partial f(kx,\ ky,\ kz\ldots)}{\partial ky}\cdot y+$$

$$+\ldots=\alpha k^{\alpha-1}f(x,\ y,\ z).$$

Pentru $k=1$ se obține:

$$\frac{\partial f(x,\ y,\ z\ldots)}{\partial x}\cdot x+\frac{\partial f(x,\ y,\ z\ldots)}{\partial y}\cdot y+\ldots=\alpha f(x,\ y,\ z\ldots).$$

Aceasta este *teorema lui* Euler asupra funcțiilor omogene. Aplicînd această relație funcției omogene v a unui sistem cu c componenți, pentru care există identitatea:

$$v(T,\ P,\ kn_1,\ kn_2\ldots kn_c)=kv(T,\ P,\ n_1,\ n_2\ldots n_c),$$

Scanned with OKEN Scanner

se obține expresia:

$$\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{\partial v(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} n_i = v(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c),$$

în care: $j = 1,2, \ldots c$ și $j \neq i$.

Derivatele parțiale sînt tocmai mărimile parțial molare:

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial v(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j, j \neq i}$$

Înlocuind, rezultă expresia cerută:

$$v(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c) = \sum_{i=1}^{c} n_i \overline{V}_i,$$

Similar se obțin expresiile pentru celelalte funcții:

$$u(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c) = \sum_{i=1}^{c} n_i \overline{U}_i,$$

$$h(T, P, n, n_2 \ldots n_c) = \sum_{i=1}^{c} n_i \overline{H}_i,$$

$$s(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c) = \sum_{i=1}^{c} n_i \overline{S}_i,$$

$$f(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c) = \sum_{i=1}^{c} n_i \overline{F}_i,$$

$$g(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c) = \sum_{i=1}^{c} n_i \mu_i.$$

3.3. *Un amestec de apă și alcool etilic de fracție molară* $X_{H_2O} = 0,18$, *la* 15°C *are densitatea* $\rho = 0,846\ g \cdot cm^{-3}$. *Să se determine volumul parțial molar al alcoolului, dacă volumul parțial molar al apei este* $\overline{V}_{H_2O} = 15,7\ cm^3 \cdot mol^{-1}$. *Densitatea alcoolului* $\rho_A = 0,795\ g \cdot cm^{-3}$.

Rezolvare

Fracția molară a alcoolului este: $X_A = 1 - 0,18 = 0,82$.

Volumul molar al amestecului este: $V = X_A \overline{V}_A + X_{H_2O} \overline{V}_{H_2O}$.

Rezultă: $\overline{V}_A = \dfrac{V - X_{H_2O} \overline{V}_{H_2O}}{X_A}$.

Volumul molar al amestecului se poate calcula cu relația:

$$V = \frac{\overline{M}}{\rho} = \frac{X_A M_A + X_{H_2O} M_{H_2O}}{\rho},$$

$$V = \frac{0,82 \cdot 46 + 0,18 \cdot 18}{0,846} = 48,4\ cm^3 \cdot mol^{-1}.$$

Atunci: $\overline{V}_A = \dfrac{48,4 - 0,18 \cdot 15,7}{0,82} = 55,7\ cm^3 \cdot mol^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

Volumul molar al alcoolului pur este:

$$V_A = \frac{M_A}{\rho_A} = \frac{46}{0{,}795} = 57{,}8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La amestecul apă-alcool etilic apare deci o contracție de volum.

3.4. *Funcțiile parțial molare sînt funcții omogene de grad zero. De exemplu, pentru volumul parțial molar $\overline{V}_j$ există identitatea:*

$$\overline{V}_j(T,\ P,\ kn_1,\ kn_2 \ldots kn_c) = \overline{V}_j(T,\ P,\ n_1,\ n_2, \ldots n_c).$$

Utilizînd teorema lui Euler *să se obțină o relație între derivatele parțiale ale funcției $\overline{V}_j(T, P, n_1, n_2 \ldots n_c)$. Să se particularizeze pentru un sistem binar.*

Rezolvare

Aplicînd *teorema lui* Euler se obține:

$$\sum_{i=1}^{c} n_i \left(\frac{\partial \overline{V}_j}{\partial n_i}\right)_{T,\ P,\ n_k} = 0, \text{ în care } k = 1,2, \ldots c \text{ și } k \neq i.$$

Deoarece volumul sistemului este o funcție de stare, pentru derivatele sale de ordinul II există relația:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial^2 v}{\partial n_j \partial n_i} \text{ sau: } \frac{\partial \overline{V}_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \overline{V}_j}{\partial n_i}.$$

Relația obținută cu *teorema lui* Euler poate fi scrisă atunci și în forma:

$$\sum_{i=1}^{c} n_i \left(\frac{\partial \overline{V}_i}{\partial n_j}\right)_{T,\ P,\ n_k} = 0, \text{ în care } k = 1,2, \ldots c \text{ și } k \neq j.$$

Pentru un sistem binar cele două relații obținute devin (pentru $j = 1$):

$$n_1 \left(\frac{\partial \overline{V}_1}{\partial n_1}\right)_{T,\ P,\ n_2} + n_2 \left(\frac{\partial \overline{V}_1}{\partial n_2}\right)_{T,\ P,\ n_1} = 0$$

și

$$n_1 \left(\frac{\partial \overline{V}_1}{\partial n_1}\right)_{T,\ P,\ n_2} + n_2 \left(\frac{\partial \overline{V}_2}{\partial n_1}\right)_{T,\ P,\ n_2} = 0.$$

Observație. Relații similare se pot obține în cazul celorlalte funcții parțial molare. De exemplu, pentru potențialul chimic există relațiile:

$$\sum_{i=1}^{c} n_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,\ P,\ n_k} = 0, \quad (k \neq i),$$

și $$\sum_{i=1}^{c} n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,\ P,\ n_k} = 0, \quad (k \neq j).$$

Toate relațiile obținute sînt forme ale *ecuației* Gibbs-Duhem la T și P constante.

3.5. *Să se obțină ecuația* Gibbs-Duhem *în forma generală pentru funcția entalpie liberă $g(T, P, n_1, n_2, \ldots n_c)$.*

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Diferențiala totală a funcției g este:

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,n_1\ldots n_c} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,n_1\ldots n_c} dP + \sum_{i=1}^{c}\left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i,$$

în care $j = 1,2,\ldots c$ și $j \neq i$.

Utilizînd relațiile pentru derivatele parțiale:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P,n_1\ldots n_c} = -s; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,n_1\ldots n_c} = v; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i$$

rezultă: $dg = -sdT + vdP + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$.

Utilizînd relația pentru funcția g obținută pe baza teoremei lui Euler (problema 3.2):

$$g = \sum_{i=1}^{c} n_i \mu_i \text{ și diferențiind: } dg = \sum_{i=1}^{c} n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i.$$

Combinînd cele două expresii pentru dg se obține *ecuația* Gibbs-Duhem în forma generală:

$$sdT - vdP + \sum_{i=1}^{c} n_i d\mu_i = 0.$$

Pentru T și P constante, ecuația generală se reduce la forma:

$$\sum_{i=1}^{c} n_i d\mu_i = 0 \text{ sau: } \sum_{i=1}^{c} n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k} = 0,$$

în care: $k = 1,2,\ldots c$ și $k \neq j$.

Ultima relație a fost obținută și pe baza teoremei lui Euler asupra funcțiilor omogene (problema 3.4).

Observație. Expresii similare se obțin pentru orice altă mărime parțial molară. De exemplu, pentru volume parțial molare la T și P constante:

$$\sum_{i=1}^{c} n_i d\bar{V}_i = 0.$$

3.6. *Într-o soluție diluată, volumul parțial molar al dizolvatului este dat de relația:*

$$\bar{V}_2 = a + bm,$$

în care m este molalitatea, iar a, b — constante.

Să se exprime volumul parțial molar $\bar{V}_1$ în funcție de m, b și alte mărimi caracteristice solventului pur.

Rezolvare

Se utilizează *relația* Gibbs-Duhem:

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

În condițiile problemei: $n_2 = m$ și $n_1 = \frac{1\,000}{M_1}$.

Deoarece: $d\bar{V}_2 = b\,dm$; $d\bar{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{V}_1 = -\frac{mb\,M_1}{1\,000}\,dm$.

Integrînd această relație rezultă:

$$\bar{V}_1 = -\frac{M_1 b m^2}{2\,000} + const.$$

Constanta de integrare se determină din condiția:
$m = 0$, $\bar{V}_1 = V_1$ (volumul molar al solventului pur).

În final: $\bar{V}_1 = V_1 - \frac{M_1 b m^2}{1\,000}$.

3.7. *Să se transforme relațiile obținute pe baza teoremei lui Euler asupra funcțiilor omogene pentru o soluție binară:*

$$g = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 \text{ și } n_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} + n_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = 0,$$

utilizînd în locul numerelor de moli, fracțiile molare.

Rezolvare

Prima relație se transformă simplu prin împărțire la numărul total de moli n din sistem ($n = n_1 + n_2$). Se obține astfel:

$$G = \frac{g}{n} = X_1\mu_1 + X_2\mu_2,$$

în care G reprezintă entalpia liberă a unui mol de amestec.

Pentru a transforma a doua relație, se face schimbarea de variabilă:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial X_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2}.$$

Din expresia fracției $X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, rezultă $\left(\frac{\partial X_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{X_2}{n}$

și deci $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{X_2}{n}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T,P}$.

Similar:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{X_2}{n}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial X_1}\right)_{T,P}.$$

Înlocuind în relația inițială rezultă:

$$X_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} + X_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial X_1}\right)_{T,P} = 0,$$

care constituie transformarea cerută.

Scanned with OKEN Scanner

Observație. Ultima relație este, de asemenea, o formă a *ecuației* Gibbs-Duhem la T și P constante. Ea poate fi scrisă pentru un sistem cu c componenți:

$$\sum_{i=1}^{c} X_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial X_j}\right)_{T,P,X_k} = 0, \text{ în care } k = 1, 2 \ldots c-1 \text{ și } k \neq j.$$

3.8. *Să se obțină pentru o soluție binară, expresiile derivatelor parțiale* $(\partial G/\partial X_1)_{T,P}$ *și* $(\partial G/\partial X_2)_{T,P}$, *în funcție de mărimile parțial molare ale componenților,* μ_1 *și* μ_2.

Rezolvare

Utilizînd relația (problema **3.7**) $G = X_1\mu_1 + X_2\mu_2$ și derivînd parțial în raport cu X_1 la T și P constante, se obține:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X_1}\right)_{T,P} = \mu_1 - \mu_2 + X_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} + X_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial X_1}\right)_{T,P}.$$

Considerînd ecuația Gibbs-Duhem (vezi problema **3.7**) la T și P constante:

$$X_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} + X_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial X_1}\right)_{T,P} = 0,$$

se obține expresia cerută:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X_1}\right)_{T,P} = \mu_1 - \mu_2.$$

Similar se obține expresia:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X_2}\right)_{T,P} = \mu_2 - \mu_1.$$

Observație. Relațiile de mai sus se pot generaliza pentru orice mărime molară Y a unui amestec binar:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X_1}\right)_{T,P} = \overline{Y}_1 - \overline{Y}_2,$$

în care $\overline{Y}_1$ și $\overline{Y}_2$ sînt mărimile parțial molare ale celor doi componenți corespunzătoare mărimii Y. De exemplu, în cazul volumului molar al unei soluții binare există relația:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial X_1}\right)_{T,P} = \overline{V}_1 - \overline{V}_2.$$

3.9. *Considerînd entalpiile molare pentru 2 componenți puri* H_1 *și* H_2 *și entalpiile parțial molare corespunzătoare într-o soluție conținînd* n_1 *moli component 1 și* n_2 *moli component 2, efectul termic la presiune și temperatură constante este:*

$$\Delta h = n_1(\overline{H}_1 - H_1) + n_2(\overline{H}_2 - H_2) = n_1\Delta\overline{H}_1 + n_2\Delta\overline{H}_2.$$

Să se stabilească o metodă grafică de calcul a valorilor $\Delta\overline{H}_1$ *și* $\Delta\overline{H}_2$ *pe baza măsurării efectelor termice* Δh, *în soluții de diferite concentrații.*

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Din relația dată, rezultă pentru 1 mol amestec:

$$\Delta H = \frac{\Delta h}{n_1 + n_2} = X_1 \Delta \overline{H}_1 + X_2 \Delta \overline{H}_2.$$

Conform problemei 3.8 există relația:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial X_2}\right)_{T,P} = \Delta \overline{H}_2 - \Delta \overline{H}_1.$$

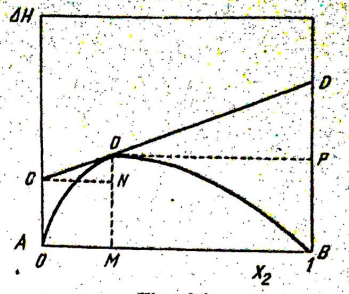


Fig. 3.1.

Considerînd și relația $X_1 + X_2 = 1$, se poate scrie:

$$\Delta H = (1 - X_2)\,\Delta \overline{H}_1 + X_2 \Delta \overline{H}_2.$$

Din cele două ecuații rezultă:

$$\Delta \overline{H}_1 = \Delta H - X_2 \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial X_2}\right)_{T,P}; \quad \Delta \overline{H}_2 = \Delta H + (1 - X_2)\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial X_2}\right)_{T,P}.$$

Cele două mărimi $\Delta \overline{H}_1$ și $\Delta \overline{H}_2$ se pot determina prin metoda grafică prezentată în figura 3.1.

Pentru o anumită soluție de compoziție X_2' se duce tangenta la curba $\Delta H(X_2)$ obținută experimental. Intersecțiile tangentei cu ordonatele reprezintă mărimile căutate $\Delta \overline{H}_1$ și $\Delta \overline{H}_2$. Astfel:

$$(\Delta \overline{H}_1)_{X_2'} = \Delta H_{X_2'} - X_2' \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial X_2}\right)_{T,P(X_2')}$$

și deci: $(\Delta \overline{H}_1)_{X_2'} = \overline{MO} - \overline{AM}\frac{\overline{NO}}{\overline{CN}} = \overline{MO} - \overline{NO} = \overline{AC}.$

Similar:

$$(\Delta \overline{H}_2)_{X_2'} = \overline{MO} + \overline{MB}\frac{\overline{DP}}{\overline{OP}} = \overline{MO} + \overline{DP} = \overline{BD}.$$

3.10. *Variația de entalpie la obținerea prin amestecare a unui gram de soluție apă-glicol, s-a determinat în funcție de concentrația apei (tabelul 3.2).*

Tabelul 3.2

Apă, % (procente molare)	$-\Delta H$, cal · g^{-1}	*Apă, % (procente molare)*	$-\Delta H$, cal · g^{-1}
90	124,14	40	151,71
80	168,91	30	101,01
70	177,59	20	83,47
60	184,34	10	41,70
50	174,12		

Să se determine grafic entalpiile parțial molare de amestecare a celor doi componenți, pentru soluțiile de compoziție 25% apă și 70% apă.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Metoda grafică (problema **3.9**) constă în reprezentarea entalpiei de amestecare (cal · mol^{-1}) funcție de compoziția exprimată prin fracții molare, sau procente molare. Tangenta la curba obținută, în punctul de compoziție cerut, taie ordonatele pentru cei doi componenți la valorile corespunzătoare ale entalpiilor parțial molare ($\Delta\overline{H}_1$, $\Delta\overline{H}_2$).

Pentru început trebuie calculată entalpia molară de amestecare.

Masa molară medie a amestecului este egală cu:

$$\overline{M} = X_1M_1 + X_2M_2, \text{ în care: } M_1 = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},\ M_2 = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Fracțiile molare X_1, X_2 se află împărțind concentrația exprimată în procente molare la 100. În tabelul 3.3 sînt date rezultatele calculelor efectuate.

În figura 3.2 este reprezentată diagrama ΔH-compoziție. Tangentele duse în punctele de compoziție dată, dau următoarele valori:

— pentru 25% H_2O: $\Delta\overline{H}_1 = -2\,000$ cal · mol^{-1}; $\Delta\overline{H}_2 = -15\,250$ cal · mol^{-1}.

— pentru 70% H_2O: $\Delta\overline{H}_1 = -13\,200$ cal · mol^{-1}; $\Delta\overline{H}_2 = -2\,750$ cal · mol^{-1}.

Tabelul 3.3.

Apă, %	$\overline{M}$, g · mol^{-1}	ΔH, cal · mol^{-1}
90	22,4	−2 781
80	26,8	−4 554
70	31,2	−5 541
60	35,6	−6 563
50	40,0	−6 736
40	44,4	−6 736
30	48,8	−4 929
20	53,2	−4 441
10	57,6	−2 402

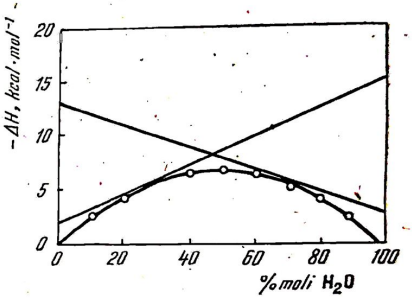


Fig. 3.2.

Observație. Același procedeu se poate folosi și pentru determinarea volumelor parțial molare. Se poate măsura dependența densității de concentrație, exprimată în procente de greutate (date existente curent în literatură). Valorile inverse ale densităților reprezintă volumele specifice.

Prin reprezentarea volumului specific funcție de concentrația (în procente de greutate), se obține un grafic similar cu cel de mai sus. Intersecția tangentelor la curbă cu ordonatele reprezintă volumele specifice parțiale ale componenților. Multiplicîndu-le pe acestea cu masa molară, se obțin volumele parțial molare ale componenților.

3.11. *În sistemul* Hg-Na, *la* 375°C *și* $P = 1$ atm, *entalpia de dizolvare pentru un mol amestec variază cu fracția molară a* Na(X_2) *conform datelor din tabelul* 3.4.

Tabelul 3.4

X_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9
$-\Delta H$, cal · mol^{-1}	2 180	3 710	4 800	4 950	3 850	1 800	300

Scanned with OKEN Scanner

Să se determine entalpiile parțial molare ale componenților la 375°C pentru $X_2 = 0{,}4$, *pe cale grafică.*

Rezolvare.

a) Considerînd inițial 1 mol Hg pur ($n_1 = 1$) rezultă:

$$n_2 = \frac{X_2}{1 - X_2} \text{ și } \Delta h = (1 + n_2)\Delta H,$$

se obțin datele din tabelul 3.5.

Tabelul 3.5

X_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9
n_2	0,11	0,25	0,43	0,67	1,5	4	9
$-\Delta H$, cal	2 420	4 638	6 864	8 267	9 625	9 000	3 000

În diagrama Δh-n_2 (fig. 3.3), se duce tangenta în punctul $n_2 = 0{,}67$, corespunzător fracției 0,4. Panta tangentei este:

$$\Delta \overline{H}_2 = \left(\frac{\partial(\Delta h)}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = \frac{\Delta h_{0.67} - \Delta h_{0.0}}{0{,}67} = \frac{-8\,267 + 5\,200}{0{,}67} =$$

$$= -4\,578 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

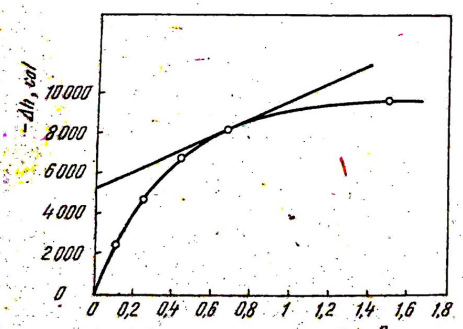


Fig. 3.3.

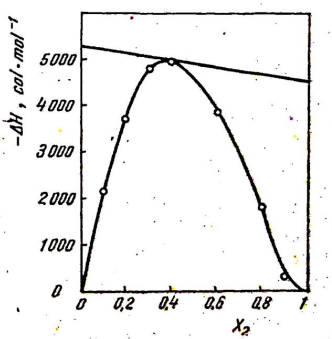


Fig. 3.4.

Atunci:

$$\Delta \overline{H}_1 = \frac{\Delta H - X_2 \Delta \overline{H}_2}{1 - X_2} = \frac{-4\,950 + 0{,}4 \cdot 4\,578}{0{,}6} = -5\,200 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) În cealaltă diagramă ΔH-X_2 (fig. 3.4), tangenta în $X_2 = 0{,}4$ intersectează ordonatele la: $\Delta \overline{H}_1 = -5\,250$ cal·mol^{-1},

$$\Delta \overline{H}_2 = -4\,500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.6

m, mol · kg^{-1}	$V^{ap}_{CaCl_2}$, cm^3 · mol^{-1}	m, mol · kg^{-1}	$V^{ap}_{CaCl_2}$, cm^3 · mol^{-1}
0	10,15	0,4	11,3
0,1	10,7	0,5	11,5
0,2	11,1	0,75	11,8
0,3	11,2	1	12,05

3.12. *Pentru o soluție de clorură de calciu, la 18°C, volumul molar aparent (V^{ap}) în funcție de molalitate prezintă valorile din tabelul 3.6.*

Să se determine valoarea volumului parțial molar al clorurii de calciu într-o soluție apoasă 0,5 molală, considerînd o dependență funcțională a acestuia de forma:

$$V^{ap}_{CaCl_2} = a + bm + cm^2,$$

în care a, b și c sînt constante.

Rezolvare

Volumul parțial molar al unei substanțe dizolvate, într-un sistem de doi componenți este definit prin relația:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial v}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1},$$

în care: $\bar{V}_2$ este volumul parțial molar al substanței dizolvate, v — volumul total al soluției: n_2 — numărul de moli de substanță dizolvată; n_1 — numărul de moli de solvent.
Deoarece concentrația este exprimată în molalitate, condiția ca n_1 să fie constant este satisfăcută.

Volumul molar aparent este definit de relația:

$V^{ap}_2 = \dfrac{v - n_1V_1}{n_2}$, în care V_1 este volumul molar al componentului pur.

Conform problemei, V^{ap}_2 se poate exprima cu ajutorul unei ecuații empirice în funcție de molalitate ($V^{ap}_2 = V^{ap}_{CaCl_2}$):

$$V^{ap}_2 = a + bm + cm^2.$$

Constantele a, b și c se calculează folosind datele problemei, de exemplu, prin metoda regresiei multiliniare (cap. 10.4).

Rezultă: $V^{ap}_2 = 10{,}15 + 3{,}52\ m - 1{,}62\ m^2 = 10{,}15 + 3{,}52\ n_2 - 1{,}62\ n_2^2$.

În acest caz volumul total pentru o soluție de molalitate m ce conține 1 000 g de apă este:

$$v = n_1V_1 + n_2V^{ap}_2.$$

$$v = \frac{1\,000}{M_{H_2O}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + n_2V^{ap}_2 = \frac{1\,000}{\rho_{H_2O}} + n_2V^{ap}_2,$$

și pentru $\rho_{H_2O} \simeq 1$ cm^3 · g^{-1}; $v = 1\,000 + n_2V^{ap}_2$.

Atunci: $v = 1\,000 + 10{,}15\ n_2 + 3{,}52\ n_2^2 - 1{,}62\ n_2^3$.

Scanned with OKEN Scanner

Deci:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial v}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = 10{,}15 + 7{,}04\ n_2 - 4{,}86\ n_2^2.$$

Pentru $m = n_2 = 0{,}5$; $\bar{V}_2 = 10{,}15 + 3{,}52 - 1{,}21 = 12{,}46\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.13. *Folosind datele experimentale prezentate în tabelul 3.7, să se determine volumul parțial molar al acidului acetic într-o soluție apoasă 1 molală.*

Tabelul 3.7

m, mol · kg^{-1}	0,002	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1	1,05	6,70
V_2^{ap}, cm^3 · mol^{-1}	49,61	49,69	49,72	49,85	49,88	49,93	50,21	51,05

Rezolvare

Se va folosi metoda grafică propusă de G. N. Lewis și M. Randall. Volumul molar aparent este:

$$V_2^{ap} = \frac{v - n_1 V_1}{n_2}.$$

Diferențiind se obține:

$$\mathrm{d}V_2^{ap} = \frac{n_2 \mathrm{d}(v - n_1 V_1) - (v - n_1 V_1)\mathrm{d}n_2}{n_2^2}.$$

Se definește funcția p:

$$p = \frac{\mathrm{d}V_2^{ap}}{\mathrm{d}\lg n_2} = \frac{2{,}303\ \mathrm{d}V_2^{ap}}{\mathrm{d}\ln n_2}$$

Înlocuind valoarea diferențialei $\mathrm{d}V_2$ și știind că: $\mathrm{d}\ln n_2 = \mathrm{d}n_2/n_2$ rezultă:

$$p = \frac{2{,}303\ [n_2 \mathrm{d}(v - n_1 V_1) - (v - n_1 V_1)\ \mathrm{d}n_2]}{n_2 \mathrm{d}n_2}$$

Deoarece V_1 este constant, relația poate fi scrisă pentru condiția $n_1 =$ $=$ *constant*, în forma:

$$\frac{p}{2{,}303} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_2}\right)_{n_1} - \frac{v - n_1 V_1}{n_2} = \bar{V}_2 - V_2^{ap}.$$

Atunci: $\bar{V}_2 = \dfrac{p}{2{,}303} + V_2^{ap}$.

Se reprezintă grafic volumul molar aparent funcție de logaritmul molalității ($\lg m$). Funcția p este dată de panta tangentei dusă la curba obținută. Volumul parțial molar se calculează cu relația de mai sus,

Scanned with OKEN Scanner

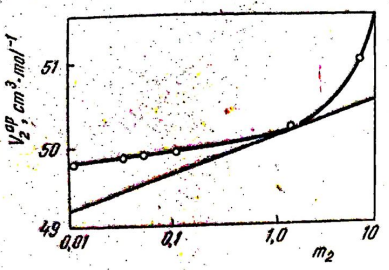


Fig. 3.5.

din valoarea lui p obținută grafic la o molalitate m și un volum aparent V_2^{ap} date.

Din figura 3.5 panta tangentei în punctul pentru care $m = 1$ și $V_2^{ap} = 50{,}2$ este:

$$p = \frac{50{,}63 - 49{,}25}{1 - (-2)} = 0{,}46.$$

Atunci: $\bar{V}_2 = \frac{0{,}46}{2{,}303} + 50{,}20 = 0{,}20 + 50{,}20 = 50{,}40$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1}.

3.14. *Să se calculeze variația entalpiei libere pentru procesul de diluare a unei soluții* 0,01 *molală cu volum foarte mare, la o soluție de concentrație* 0,001 *m.*

Rezolvare

Variația entalpiei libere este egală cu diferența potențialelor chimice ale componentului 2 corespunzătoare celor două concentrații ale soluției cu volum foarte mare:

$$\Delta G = \bar{G}_{2(II)} - \bar{G}_{2(I)} = \mu_{2(II)} - \mu_{2(I)} = RT \ln \frac{X_{2(II)}}{X_{2(I)}} \simeq RT \ln \frac{m_{(II)}}{m_{(I)}} =$$

$$= 1{,}987 \cdot 2{,}303 \cdot 298 \lg \frac{0{,}001}{0{,}01} = -1364 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3.15. *Pentru dizolvarea unei substanțe* A *în* 500 g H_2O, *reprezentată schematic:* $n_2A + \frac{500}{18} H_2O \rightarrow \left(n_2A + \frac{500}{18} H_2O\right)_{soluție}$ *la P și T constante, s-a determinat variația de entalpie (căldura de dizolvare) la diferite valori pentru* n_2. *S-a stabilit următoarea dependență* (în cal):

$$\Delta h_{diz} = 40\, n_2 + 30\, n_2^2.$$

Să se calculeze valorile $\Delta\bar{H}_2$, $\bar{L}_2$ *și* $\Delta\bar{H}_1 = \bar{L}_1$ *pentru soluțiile cu* $n_2 = 0$; 0,1; 0,5; 1; 2 *și valorile* $\Delta\bar{H}_2$ *și* $\bar{L}_2$ *pentru* A *pur.*

Rezolvare

Prin definiție: $\Delta h_{diz} = h_{final} - h_{in} = n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2 - n_1H_1 - n_2H_2$, în care $\bar{H}_1$ și $\bar{H}_2$ sînt entalpiile parțial molare în soluția formată de (n_1+n_2) moli, iar H_1 și H_2 sînt entalpiile molare ale componenților puri.

După rearanjare, relația de mai sus devine:

$$\Delta h_{diz} = n_1(\bar{H}_1 - H_1) + n_2(\bar{H}_2 - H_2) = n_1\Delta\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2.$$

Entalpiile parțial molare relative L_1 și $\bar{L}_2$ se introduc considerînd o stare standard de referință, soluția de diluție infinită.

În acest caz:

$$\Delta h_{diz}^{ref} = h_{final} - h_{ref} = n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2 - n_1\bar{H}_1^{\infty} - n_2\bar{H}_2^{\infty},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care $\bar{H}_1^\infty$ și $\bar{H}_2^\infty$ sînt entalpiile parțiale molare în soluția de referință (de diluție infinită). Rearanjînd rezultă:

$$\Delta h_{diz}^{ref} = n_1(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\infty) + n_2(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\infty) = n_1\bar{L}_1 + n_2\bar{L}_2$$

cu notațiile:

$$\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^\infty \text{ și } \bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^\infty.$$

Deoarece la diluție infinită $\bar{H}_1^\infty = H_1$, rezultă: $\bar{L}_1 = \Delta\bar{H}_1$. Se poate exprima Δh_{diz} cu ajutorul entalpiilor parțial molare relative. Astfel:

$$\Delta h_{diz} = n_1\bar{L}_1 + n_2(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\infty) - n_2(H_2 - \bar{H}_2^\infty),$$

sau: $\Delta h_{diz} = n_1\bar{L}_1 + n_2\bar{L}_2 - n_2\bar{L}_2^\infty$ în care: $\bar{L}_2^\infty = H_2 - \bar{H}_2^\infty$.

Prin derivarea parțială:

$$\left(\frac{\partial(\Delta h_{diz})}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \Delta\bar{H}_2 = \bar{H}_2 - H_2 = 40 + 60\ n_2.$$

Pentru diluție infinită, $n_2 = 0$: $\bar{H}_2^\infty - H_2 = 40 = -\bar{L}_2^\infty$ și atunci:

$$\bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^\infty = (\bar{H}_2 - H_2) - (\bar{H}_2^\infty - H_2) = \Delta\bar{H}_2 + \bar{L}_2^\infty$$

și: $\bar{L}_2 = 60\ n_2$.

Funcția $\bar{L}_1 = \Delta\bar{H}_1$ poate fi determinată din *relația* Gibbs-Duhem la P și T constante:

$$n_1 d\bar{L}_1 + n_2\bar{L}_2 = 0,$$

sau după integrare:

$$\bar{L}_1 - \bar{L}_1^\infty = \bar{L}_1 = -\int_0^{n_2} \frac{n_2}{n_1} d\bar{L}_2 = -\frac{18}{500}\int_0^{n_2} 60\ n_2 dn_2 = -1{,}08\ n_2^2.$$

Valorile pentru soluțiile cerute sînt redate în tabelul 3.8.

Tabelul 3.8

n_2	Δh_{diz}, cal	$\Delta\bar{H}_2$, cal · mol^{-1}	$\bar{L}_2$, cal · mol^{-1}	$\Delta\bar{H}_1 = \bar{L}_1$, cal · mol^{-1}
0	0	40	0	0
0,1	4,3	46	6	$-1{,}08 \cdot 10^{-2}$
0,5	27,5	70	30	$-0{,}27$
1,0	70	100	60	$-1{,}08$
2,0	200	160	120	$-4{,}32$
A pur	—	0	$-40(\bar{L}_2^\infty)$	—

3.16. *Pentru entalpia molară relativă aparentă a unei substanțe dizolvate într-o soluție (formînd un sistem binar), s-a găsit o dependență de molalitate de forma:* $L_2^\varphi = 130\ m$, *la temperatura de* 25°C *și presiune* 1 atm.

Să se stabilească expresiile de calcul pentru $\bar{L}_1$ *și* $\bar{L}_2$.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Conform definiției unei mărimi molare aparente:

$$H_2^{ap} = \frac{h - n_1 H_1}{n_2} = \frac{n_2 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 - n_1 H_1}{n_2},$$

sau scăzînd în ambii membri $\bar{H}_2^{\infty}$ și rearanjînd:

$$L_2^{ap} = H_2^{ap} - \bar{H}_2^{\infty} = \frac{n_1 \bar{L}_1 + n_2 \bar{L}_2}{n_2} = \frac{\Delta h_{diz}^{ref}}{n_2},$$

se obține:

$$\Delta h_{diz}^{ref} = n_2 L_2^{ap} = m L_2^{ap} = 130\ m^2.$$

Atunci:

$$\bar{L}_2 = \left(\frac{\partial(\Delta h_{diz}^{ref})}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = 260\ m,$$

și

$$\bar{L}_1 = \frac{\Delta h_{diz}^{ref} - n_2 \bar{L}_2}{n_1} = \frac{\Delta h_{diz}^{ref} - m\bar{L}_2}{\frac{1\,000}{M_1}} = -0{,}13\ M_1 m^2.$$

3.17. *Să se calculeze* ΔH_{298}^0 *pentru reacția*

$$HCl \cdot 100\ H_2O + NaOH \cdot 100\ H_2O = NaCl \cdot 200\ H_2O + H_2O\,(l)$$

dacă se cunosc entalpiile integrale de dizolvare:

(1) $HCl(g) + 100\ H_2O = HCl \cdot 100\ H_2O$; $(\Delta H_{diz})_1 = -17{,}650$ kcal.

(2) $NaOH(s) + 100\ H_2O = NaOH \cdot 100\ H_2O$; $(\Delta H_{diz}) = -10{,}12$ kcal.

(3) $NaCl(s) + 200\ H_2O = NaCl \cdot 200\ H_2O$; $(\Delta H_{diz})_3 = 1{,}016$ kcal,

și entalpiile standard de formare ale substanțelor:

Substanța	$HCl(g)$	$NaOH(s)$	$NaCl(s)$	$H_2O(l)$
$(\Delta H_{298}^0)^f$, kcal·mol^{-1}	−22,063	−101,99	−98,232	−68,3174

Rezolvare

Conform *legii lui* Hess:

$$\Delta H_{298}^0 = [(\Delta H_{298}^0)_{NaCl}^f + (\Delta H_{diz})_3] + (\Delta H_{298}^0)_{H_2O}^f - [(\Delta H_{298}^0)_{HCl}^f + (\Delta H_{diz})_1] - [(\Delta H_{298}^0)_{NaOH}^f + (\Delta H_{diz})_2] = -13{,}71 \text{ kcal}.$$

3.18. *Să se calculeze căldura degajată la formarea unei soluții cu un mol de acid sulfuric și 5 moli de apă. Să se calculeze căldura degajată la diluarea soluției cu 20 moli de apă. Se folosește diagrama din* figura 3.6

$$(\Delta H_{298}^0)_{H_2SO_4(l)}^f = -193{,}91 \text{ kcal·mol}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Din figura 3,6 se citește căldura integrală de dizolvare pentru 1 mol H_2SO_4 în $5H_2O$: — 13,600 kcal. Deci:

$$\Delta H^0_{298} = (\Delta H^1_{298})_{H_2SO_4,1} + \Delta H_{dil} = -$$

$$- 193{,}91 - 13{,}600 = -207{,}51 \text{ kcal.}$$

Căldura integrală de dizolvare a H_2SO_4 în 20 H_2O este — 17,2 kcal. Deci:

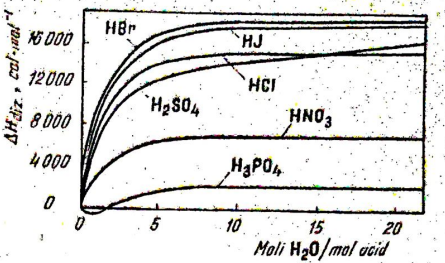


Fig. 3.6.

$$\Delta H_{dil} = -17{,}200 + 13{,}600 = -3{,}6 \text{ kcal.}$$

3.19. *Să se arate că în cazul unui sistem ternar ideal entalpia liberă de amestecare (pentru 1 mol amestec) are valoarea minimă dacă* $X_1 = X_2 = X_3 = \frac{1}{3}$. *Să se arate că în aceleași condiții entropia de amestecare are un maxim.*

Rezolvare

Pentru soluții ideale ternare: $\Delta G_{am} = RT \sum_{i=1}^{3} X_i \ln X_i$

și considerînd și legătura $X_3 = 1 - X_1 - X_2$.

$$\Delta G_{am} = RT[X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + (1 - X_1 - X_2) \quad \ln(1 - X_1 - X_2)].$$

Fiind vorba de o funcție de 2 variabile, condițiile de minim vor fi:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_{am})}{\partial X_1}\right)_{X_2} = 0; \quad \left(\frac{\partial(\Delta G_{am})}{\partial X_2}\right)_{X_1} = 0$$

și

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2(\Delta G_{am})}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2(\Delta G_{am})}{\partial X_1 \partial X_2} \\ \frac{\partial^2(\Delta G_{am})}{\partial X_2 \partial X_1} & \frac{\partial^2(\Delta G_{am})}{\partial X_2^2} \end{vmatrix} > 0.$$

Rezultă:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_{am})}{\partial X_1}\right)_{X_2} = RT[\ln X_1 - \ln(1 - X_1 - X_2)] = 0,$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_{am})}{\partial X_2}\right)_{X_1} = RT[\ln X_2 - \ln(1 - X_1 - X_2)] = 0,$$

sau:

$$X_1 = 1 - X_1 - X_2,$$

$$X_2 = 1 - X_1 - X_2,$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde se obține $X_1 = X_2 = X_3 = \frac{1}{3}$.

Se poate arăta că matricea derivatelor de ordinul 2 este pozitivă deoarece:

$$\frac{\partial^2(\Delta G_{am})}{\partial X_1^2} = RT\left[\frac{1}{X_1} + \frac{1}{1 - X_1 - X_2}\right] > 0,$$

$$\frac{\partial^2(\Delta G_{am})}{\partial X_1 \partial X_2} = \frac{\partial^2(\Delta G_{am})}{\partial X_2 \partial X_1} = \frac{RT}{1 - X_1 - X_2} > 0.$$

Pentru entropia de amestecare se obține:

$$\Delta S_{am} = -\left(\frac{\partial(\Delta G_{am})}{\partial T}\right)_{P,X_1,X_2} = -R\sum_{i=1}^{3} X_i \ln X_i.$$

Considerînd similar condițiile corespunzătoare de maxim se obține punctul $X_1 = X_2 = X_3 = \frac{1}{3}$.

PROBLEME PROPUSE

1. O soluție de acid acetic ce conține 80,8 $g \cdot l^{-1}$, la 20°C are o densitate de 1,0097 $g \cdot cm^{-3}$. Să se exprime concentrația în: molaritate, molalitate, fracție molară, procente de masă și procent molar.

2. Utilizînd relațiile corespunzătoare pentru mărimile extensive stabilite în cadrul principiului II, să se obțină următoarele expresii:

a) $\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$; *b)* $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_1 \ldots n_c} = -\bar{S}_i$;

c) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_1 \ldots n_c} = \bar{V}_i$; *d)* $\mu_i = \bar{H}_i + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_1 \ldots n_c}$;

e) $\left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n_1 \ldots n_c} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$.

3. Utilizînd relația potențialului chimic al unui componet în soluție ideală $\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln X_i$, să se obțină expresiile mărimilor parțial molare $\bar{S}_i$, $\bar{V}_i$ și $\bar{H}_i$.

4. O soluție apoasă de CH_3OH 60% procente greutate are densitatea $\rho_{sol} = 0{,}8946$ $g \cdot cm^{-3}$. Volumul parțial molar al CH_3OH este egal cu 39,8 $cm^3 \cdot mol^{-1}$. Să se calculeze volumul molar parțial al apei.

5. Să se arate că pentru o soluție există relațiile:

$$\left(\frac{\partial \bar{L}_1}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} = (\bar{C}_P)_1 - (C_P)_1; \quad \left(\frac{\partial \bar{L}_2}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} = (\bar{C}_P)_2 - (\bar{C}_P^{\infty})_2,$$

Scanned with OKEN Scanner

în care: $(\bar{C}_P)_1$ și $(\bar{C}_P)_2$ sînt capacităţile calorice parţial molare ale componenţilor în soluţia dată, iar $(\bar{C}_P^{\infty})_2$ este capacitatea calorică parţial molară a componentului 2 la diluţie infinită.

6. Pentru o serie de soluţii apoase de KCl, de diferite molalităţi s-au determinat densităţile la $P = 1$ atm şi $t = 25°C$:

m, mol · kg^{-1}	0	0,1668	0,3774	0,3885	0,6840	0,9472
ρ, g · cm^{-3}	0,99707	1,0049	1,0098	1,01271	1,02797	1,03927

Să se determine volumul parţial molar al KCl, în soluţia de molalitate 0,3 mol · kg^{-1}.

7. Să se calculeze lucrul minim necesar separării unui mol de benzen pur dintr-o soluţie:
(*a*) echimolară de benzen şi toluen de volum foarte mare;
(*b*) formată din 1 mol benzen şi 1 mol toluen. Se consideră comportare ideală.

8. La 25°C căldura integrală de diluare a unui compus cu apă este dată de relaţia:

$$\Delta h(\text{cal}) = 2n_1^{1/2} + 3n_1^{3/2} + 4n_1^{5/2}$$

în care n_1 este numărul de moli de H_2O la 1 mol de compus. Să se determine $\Delta\bar{H}_2$ pentru o soluţie 10% molare.

9. Căldura integrală de dizolvare a $Cd(NO_3)_2$ variază cu molalitatea la 25°C astfel:

m, mol · kg^{-1}	1,06	1,8	2,82	4,25	6,37	9,95
$-\Delta h$, J	34,2	56,7	88,3	126	174,4	288,5

Să se calculeze pe cale grafică căldura de dizolvare parţial molară a substanţei într-o soluţie cu $m = 4$.

10. Într-un amestec de benzen şi toluen căldura integrală molară de amestecare depinde de fracţia molară a benzenului, X_2, astfel:

X_2	0,12	0,34	0,44	0,54	0,64	0,73	0,91
ΔH, cal · mol^{-1}	7,24	17,31	18,83	18,85	18,30	15,20	5,0

Să se calculeze grafic căldurile parţial molare de amestecare pentru $X_2 = 0,44$.

11. Cunoscîndu-se entalpiile de amestecare, să se calculeze entalpia parţială specifică de dizolvare a apei în glicerină şi a glicerinei în apă, pentru următoarele concentraţii:

Conc. de glicerină,

% *masă*	10	20	30	40	50	60	70	80	90
ΔH_{am}, cal · g^{-1}	1,91	3,21	3,90	4,50	4,50	4,21	3,70	2,61	4,79

12. Să se calculeze ΔH^0_{298} pentru reacţiile:

$$H_2SO_4 \cdot 600H_2O + KOH \cdot 200H_2O = KHSO_4 \cdot 800H_2O + H_2O\,(l)$$

$$KHSO_4 \cdot 800H_2O + KOH \cdot 200H_2O = K_2SO_4 \cdot 1000H_2O + H_2O(l)$$

Scanned with OKEN Scanner

dacă se cunosc entalpiile standard de dizolvare:

Soluția	$H_2SO_4 \cdot 600H_2O$	$KOH \cdot 200H_2O$	$KHSO_4 \cdot 800H_2O$	$K_2SO_4 \cdot 1000H_2O$
Δh_{diz}, kcal	−212,35	−114,82	−274,4	−336,75

și entalpia de formare a apei: $(\Delta H^0_{298})^f_{H_2O,l} = -68{,}31$ kcal·mol^{-1}.

13. Pentru proiectarea unei instalații care urmează să producă 1 580 m$^3 \cdot$ h^{-1} azot și 420 m$^3 \cdot$ h^{-1} oxigen, fiecare la presiune de 1 atm și temperatură 20°C, este cerută o estimare preliminară a lucrului minim necesar. Procesul constă în separarea celor două gaze din aer la aceeași temperatură. Efectuați estimarea cerută considerînd o comportare ideală a gazelor și neglijînd prezența gazelor rare. Să se estimeze în aceleași condiții, cantitatea de căldură ce se dagajă în procesul de separare.

14. La $t = 50$°C și $P = 1$ atm, iodura de etil (*1*) și acetatul de etil (*2*) se amestecă în orice proporție. Notînd cu w_1 fracția masică de component *1*, volumul specific al amestecului este: $V = 1{,}15886 - 0{,}5925w_1 - 0{,}03w_1^2$ cm$^3 \cdot$ g^{-1}. Să se calculeze volumele parțial molare $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$ ale componentelor pentru $w_1 = 0$; 0,6 și 1.

15. Volumul unei soluții de molalitate m, de acid acetic în apă la 25°C și 1 atm este: $v = 1002{,}935 + 51{,}832\ m + 0{,}1394\ m^2$, cm^3 pentru $m \in [0{,}16; 2{,}5]$. Să se calculeze expresiile pentru volumele parțial molare $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$ și molalitatea unei soluții de acid acetic de concentrație $c = 2$ mol·l^{-1}.

16. Entalpia de dizolvare a NaCl în H_2O este dată de expresia (la T și P constante):

$\Delta h = 923\ m + 476{,}1\ m^{2/2} - 726{,}1\ m^2 + 243{,}5\ m^{5/2}$, cal, unde m este molalitatea soluției după dizolvare.

a) Să se obțină expresia pentru $\Delta\overline{H}_2$.

b) Să se obțină expresia pentru $\overline{L}_2$ și să se calculeze valorile acestei funcții în soluțiile 0,01 și 0,1 m.

c) Să se obțină expresia pentru $\Delta\overline{H}_1$ și să se calculeze valorile acestei funcții în soluția 0,1 m.

Scanned with OKEN Scanner

4

GAZE REALE. FUGACITATE

4.1. *Într-un vas închis de volum egal cu* 1 l *se află* 1 *mol* Cl_2. *În ce interval de temperatură abaterea relativă de presiune de la cea dată de ecuația gazului ideal este cuprinsă între* $\pm 1\%$?

Constantele van der Waals *pentru* Cl_2 *sînt*: $a = 6{,}48$ atm $\cdot$ l^2 $\cdot$ mol^{-2} și $b = 0{,}0561$ l $\cdot$ mol^{-1}. *Să se calculeze abaterea la* 300 K.

Rezolvare

Presiunea conform ecuației gazului ideal este: $P_{id} = \dfrac{RT}{V}$,

iar pentru gazul real van der Waals: $P_r = \dfrac{RT}{V-b} - \dfrac{a}{V^2}$.

Abaterea relativă (ε) este: $-0{,}01 < \dfrac{P_{id} - P_r}{P_{id}} < 0{,}01$,

sau corespunzător: $P_{id} - P_r < 0{,}01\ P_r$ și $P_{id} - P_r > -0{,}01\ P_{id}$,

$0{,}99 P_{id} < P_r$ și $1{,}01\ P_{id} > P_r$.

Înlocuind se obține: $0{,}99 \dfrac{RT}{V} < \dfrac{RT}{V-b} - \dfrac{a}{V^2}$ și $1{,}01 \dfrac{RT}{V} > \dfrac{RT}{V-b} - \dfrac{a}{V^2}$.

Sau: $0{,}99 \cdot 0{,}082 \cdot T < \dfrac{0{,}082 \cdot T}{1 - 0{,}0561} - 6{,}48$ cu $T > 1140$ K

și $1{,}01 \cdot 0{,}082 \cdot T > \dfrac{0{,}082 \cdot T}{1 - 0{,}0561} - 6{,}48$ cu $T < 1600$ K.

Deci pentru $1140 < T < 1600$ K abaterea de la comportarea ideală este mai mică de $\pm 1\%$. Un gaz se apropie de comportarea ideală la temperaturi ridicate și presiuni mici.

Abaterea la 300 K este: $\varepsilon = \dfrac{P_{id} - P_r}{P_{id}} = 1 - \dfrac{P_r}{P_{id}}$,

sau înlocuind: $\varepsilon = 1 - \dfrac{\dfrac{RT}{V-b} - \dfrac{a}{V^2}}{\dfrac{RT}{V}}$,

Scanned with OKEN Scanner

care devine: $\varepsilon = 1 - \frac{V}{V-b} + \frac{a}{RTV}$.

Atunci: $\varepsilon = 1 - \frac{1}{1-0{,}0561} + \frac{6{,}48}{0{,}082 \cdot 300 \cdot 1} = 0{,}205 = 20{,}5\%$.

Deci abaterea de la comportarea ideală în ceea ce privește presiunea este 20,5 % la 300 K.

4.2. *Pentru un gaz real, izoterma P-V la temperatură critică T_c, prezintă un punct de inflexiune în care tangenta la curbă este paralelă cu abscisa. Coordonatele acestui punct de inflexiune sînt presiunea critică P_c, și volumul molar critic V_c. Pe baza acestor considerente să se calculeze mărimile critice utilizînd ecuația van der Waals.*

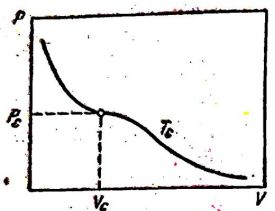


Fig. 4.1.

Rezolvare

Izoterma P-V este prezentată pentru T_c în figura 4.1. Într-un punct de inflexiune cu tangenta paralelă cu abscisa, derivatele întîi și a doua ale unei funcții sînt nule.

Ecuația van der Waals pentru T_c este: $P = \frac{RT_c}{V-b} - \frac{a}{V^2}$.

Derivatele acestei expresii sînt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0, \quad (V = V_c),$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0.$$

Prin împărțirea celor două derivate rezultă: $\frac{2}{V_c-b} = \frac{3}{V_c}$.

Se obține volumul molar critic: $V_c = 3b$.

Înlocuind valoarea V_c în expresia primei derivate:

$$\frac{RT_c}{(3b-b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0$$

se obține: $T_c = \frac{8a}{27bR}$.

Din ecuația van der Waals se obține P_c:

$$P_c = \frac{R \cdot 8a}{27bR(3b-b)} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}.$$

Cele trei valori conduc la o expresie $\frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{3}{8}R$.

Scanned with OKEN Scanner

4.3. *Să se transforme ecuația de stare* Beattie-Bridgeman *(B-B) într-o formă virială.*

Rezolvare

Ecuația *B-B* are forma:

$$PV^2 = RT\left[V + B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]\left(1 - \frac{c}{VT^3}\right) - A_0\left(1 - \frac{a}{V}\right),$$

în care a, b, c, A_0, B_0 sînt constante specifice fiecărui gaz. Efectuînd înmulțirile se obține:

$$PV^2 = \left(RTV + B_0RT - \frac{RTB_0b}{V}\right)\left(1 - \frac{c}{VT^3}\right) - A_0 + \frac{A_0a}{V},$$

sau $$PV^2 = RTV + B_0RT - \frac{RTB_0b}{V} - \frac{Rc}{T} - \frac{B_0Rc}{VT^2} + \frac{RB_0bc}{V^2T^2} - A_0 + \frac{A_0a}{V}.$$

Grupînd termenii în forma:

$$PV^2 = RTV + \left(B_0RT - A_0 - \frac{Rc}{T^2}\right) + \left(A_0a - RTB_0b - \frac{B_0Rc}{T^2}\right)\frac{1}{V} + \frac{RB_0bc}{T^2}\cdot\frac{1}{V^2}.$$

Împărțind prin V^2:

$$P = \frac{RT}{V} + \left(B_0RT - A_0 - \frac{Rc}{T^2}\right)\frac{1}{V^2} + \left(A_0a - RTB_0b - \frac{B_0Rc}{T^2}\right)\frac{1}{V^2} + \frac{RB_0bc}{T^2}\cdot\frac{1}{V^4}.$$

Aceasta este forma virială de ordinul 4 căutată, adică:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{f_1(T)}{V^2} + \frac{f_2(T)}{V^3} + \frac{f_3(T)}{V^4}.$$

Funcțiile de temperatură (coeficienții viriali) sînt:

$$f_1(T) = B_0RT - A_0 - \frac{Rc}{T^2}; \quad f_2(T) = A_0a - RTB_0b - \frac{B_0Rc}{T^2};$$

$$f_3(T) = \frac{RB_0bc}{T^2}.$$

4.4. *La presiunea de* 100 atm *și temperatura de* 198°C, *valoarea expresiei* PV/P_cV_c, *pentru bioxid de carbon este* 1,5820. *Densitatea bioxidului de carbon în condiții normale* ($P_0 = 1$ atm, $T_0 = 273{,}15$ K) este de 1,9768 g · l^{-1}.

Să se calculeze densitatea CO_2 *la* $P = 100$ atm *și* $t = 198$°C *folosind diagrama generalizată de compresibilitate și să se compare rezultatul cu valoarea găsită*

Scanned with OKEN Scanner

experimental. Constantele critice ale bioxidului de carbon sînt: $P_c = 72{,}8$ atm, $t_c = 31{,}1°C$.

Rezolvare

Densitatea se poate exprima cu ajutorul factorului de compresibilitate astfel: $\rho = \frac{g}{v} = \frac{PM}{ZRT}$,

în care Z este factorul de compresibilitate.

Conform teoremei stărilor corespondente, în aceleași condiții reduse (temperatură, presiune și volum), toate gazele prezintă aceleași devieri de la comportarea ideală. Devierea se poate determina pentru un gaz oarecare folosind diagrama generalizată. Pentru aceasta trebuie calculată temperatura redusă T_r și presiunea redusă P_r cu ajutorul parametrilor critici:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{471{,}2}{304{,}3} = 1{,}55; \quad P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{100}{72{,}8} = 1{,}37.$$

Din diagrama generalizată de compresibilitate pentru valorile lui T_r și P_r calculate (anexa III) se obține $Z = 0{,}90$.

Deci: $$\rho = \frac{100 \cdot 44}{0{,}90 \cdot 0{,}082 \cdot 471{,}2} = 126{,}44 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Din datele experimentale $\frac{PV}{P_c V_c} = 1{,}5820$,

dar $V = \frac{M}{\rho}$, deci $\frac{P\rho_0}{P_0\rho} = 1{,}5820$.

Indicele zero se referă la condițiile normale.

$$\rho = \frac{100 \cdot 1{,}9768}{1 \cdot 1{,}5820} = 124{,}97 \text{g} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Valoarea calculată diferă de cea experimentală cu 1,2%.

Observație. Diferența între valoarea calculată și cea experimentală este satisfăcătoare ținînd cont de presiunea relativ ridicată din sistem. Dacă s-ar fi folosit ecuația de stare a gazelor ideale, s-ar fi obținut pentru densitate valoarea de 113,70 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ care diferă cu 9% față de valoarea experimentală.

Se poate trage concluzia că modul de calcul folosit este simplu, rapid și destul de corect putînd fi folosit în calculele tehnice.

4.5. *Utilizînd diagrama de compresibilitate (anexa* III*) să se calculeze:*

a) volumul ocupat de 300 g *etan la* 100°C *și* 60 atm;

b) numărul de moli de metan care se pot introduce într-o butelie de 20 l *sub presiune de* 100 atm *și temperatură de* 50°C;

c) presiunea dintr-o butelie de 15 l, *ce conține* 1 000 g *propenă la* 73°C;

Scanned with OKEN Scanner

d) temperatura în condițiile de la punctul c dacă presiunea atinge 50 atm.

Mărimile critice sînt date în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1

Substanța	*Metan*	*Etan*	*Propenă*
T_c, K	191	305	365
P_c, atm	45,8	48,2	45,6

Rezolvare

Ecuația de stare, utilizînd factorul de compresibilitate Z se poate scrie: $Pv = ZnRT$.

Factorul de compresibilitate, Z, se determină din diagrama acestuia în funcție de două variabile independente, presiunea redusă (P_r) și temperatura redusă (T_r).

a) Numărul de moli este: $n = \dfrac{300}{30} = 10$ moli.

Mărimile reduse pentru etan sînt:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{60}{48,2} = 1,24; \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{373}{305} = 1,22.$$

Se determină în diagramă: $Z = 0,756$.

Atunci: $v = \dfrac{ZnRT}{P} = \dfrac{0,756 \cdot 10 \cdot 0,082 \cdot 373}{60} = 3,86$ l.

b) Mărimile reduse pentru metan sînt:

$$P_r = \frac{100}{45,8} = 2,18 \text{ și } T_r = \frac{323}{191} = 1,69.$$

Se obține din diagramă $Z = 0,895$.

Atunci: $n = \dfrac{Pv}{ZRT} = \dfrac{100 \cdot 20}{0,895 \cdot 0,082 \cdot 323} = 84,4$ moli.

c) Se procedează prin aproximări succesive:

— se explicitează P astfel:

$$P = \frac{nRT}{v} Z = \frac{1\,000 \cdot 0,082 \cdot 346}{42 \cdot 15} Z = 45\,Z;$$

— se alege o valoare pentru Z;

— se calculează P și apoi P_r;

— se determină din diagramă o nouă valoare pentru Z;

— se reia procedura pînă la o valoare aproximativ constantă a lui Z.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 4.2 sînt date rezultatele calculului.

Tabelul 4.2

Z ales	$P = 45Z$	p_r	T_r	Z din diagramă
0,8	36	0,79	0,95	0,45
0,45	20,2	0,445	0,95	0,77
0,7	31,5	0,69	0,95	0,585
0,585	26,4	0,58	0,95	0,675
0,65	22,2	0,64	0,95	0,64

Se obține $P \cong 29$ atm.

d) Se procedează analog:

— se explicitează T: $T = \frac{pv}{nR} \cdot \frac{1}{Z} = \frac{50 \cdot 15 \cdot 42}{1\,000 \cdot 0{,}082} \cdot \frac{1}{Z} = \frac{384{,}1}{Z}$.

În tabelul 4.3 sînt prezentate calculele.

Tabelul 4.3

Z ales	$T = \frac{384{,}1}{Z}$	T_r	p_r	Z din diagramă
0,9	426,7	1,17	1,1	0,75
0,75	512,1	1,40	1,1	0,91
0,82	468,4	1,28	1,1	0,86
0,86	446,6	1,22	1,1	0,80
0,84	457,2	1,25	1,1	0,82
0,83	462,7	1,27	1,1	0,84

Se obține $T = 462$ K.

Observație. Parametrii reduși se calculează cu relațiile: $p_r = p/p_c$ și $T_r = T/T_c$. Pentru H_2, He și Ne se folosesc mai des relațiile empirice:

$$p_r = \frac{p}{p_c + 8}; \quad T_r = \frac{T}{T_c + 8}.$$

4.6. *Experimental, s-a găsit că la temperatura de* 75°C *și presiunea de* 15,90 atm, 300 g *de amoniac ocupă un volum de* 28,5 l.

Să se dovedească că, în condițiile date, comportarea amoniacului urmează ecuația de stare van der Waals *și că se înscrie în datele furnizate de diagrama generalizată de compresibilitate. Se cunosc parametrii critici ai amoniacului* $t_c = 132{,}4$°C, $p_c = 112{,}2$ atm *iar constantele ecuației* van der Waals *sînt* $a = 4{,}18$ l$^2 \cdot$ atm $\cdot$ mol^{-2} *și* $b = 0{,}0373$ l $\cdot$ mol^{-1}.

Rezolvare

Folosind datele problemei se calculează o variabilă arbitrară atît din ecuația van der Waals cît și cu ajutorul factorului general de compresibilitate. Valorile calculate se compară cu datele experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

Conform ecuației van der Waals, presiunea gazului este dată de relația: $P = \frac{nRT}{v - nb} - \frac{an^2}{v^2}$,

în care a și b sînt constante individuale caracteristice pentru un gaz dat.

$$P = \frac{\frac{300}{17} \cdot 0{,}082 \cdot 348}{28{,}5 - \frac{300}{17} \cdot 0{,}0373} - \frac{4{,}18 \cdot \left(\frac{300}{17}\right)^2}{28{,}5^2} = 16{,}5 \text{ atm.}$$

Pentru a calcula presiunea folosind diagrama generalizată de compresibilitate se procedează ca în problema 4.5 punctul *c*.

Se obține $P = 16{,}6$ atm.

Se observă că în condițiile date, prin ambele metode s-au obținut practic aceleași rezultate. Abaterea relativă față de datele experimentale este de $\pm 3{,}8\%$.

Observație. Ecuația van der Waals caracterizează comportarea gazelor la presiuni moderate mai bine decît ecuația de stare a gazelor ideale, dar concordanța cu datele experimentale nu este totdeauna satisfăcătoare.

Constantele ecuației van der Waals se pot calcula din datele critice cu relațiile (problema 4.2).

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad \text{și} \quad P_c = \frac{a}{27\,b^2}.$$

Valorile obținute folosind aceste ecuații sînt mai puțin exacte decît valorile calculate direct din datele experimentale.

4.7. *Într-un vas de volum necunoscut se află* 1 kg *de amoniac gazos la o presiune de* 5 atm *și* $t = 60°C$.

Să se determine volumul vasului folosind ecuația lui Berthelot. *Se cunosc parametrii critici ai amoniacului*:

$$t_c = 132{,}4°C \quad \text{și} \quad P_c = 112{,}2 \text{ atm.}$$

Rezolvare

Ecuația Berthelot scrisă în forma:

$$\left(P + \frac{a'}{TV^2}\right)(V - b') = RT,$$

în care a', b' sînt constante caracteristice substanțelor, reprezintă o modificare a *ecuației* van der Waals.

Folosind constantele a' și b' exprimate cu ajutorul parametrilor critici:

$$a' = \frac{16}{3} P_c V_c^2 T_c; \quad b' = \frac{1}{4} V_c; \quad R = \frac{32}{9} \frac{P_c V_c}{T_c},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care V_c este volumul critic molar, se obține forma cea mai frecvent folosită a *ecuației* Berthelot (neglijînd după rearanjare termenul $a'b'/TV^2$):

$$Pv = nRT\left[1 + \frac{9}{128}\frac{PT_c}{P_cT}\left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$$

în care v este volumul total al gazului

$$v = \frac{1000}{17} \cdot 0{,}082 \cdot \frac{333}{5{,}04}\left[1 + \frac{9}{128}\frac{5{,}04 \cdot 405{,}4}{112{,}2 \cdot 333}\left(1 - 6\frac{405{,}4^2}{333^2}\right)\right] = 309{,}261.$$

Observație. *Ecuația* Berthelot redă mai bine comportarea gazelor pînă la presiuni de 10 atm. Ea are avantajul că folosește numai constantele critice. Valorile constantelor a' și b' nu sînt identice cu cele ale constantelor a și b din *ecuația* van der Waals.

4.8. *Rezultatele obținute în urma studiului variației densității trimetilaminei cu presiunea sînt:*

P, atm	0,2	0,4	0,6	0,8
ρ, g · l^{-1}	0,5336	1,079	1,6363	2,2054

Folosind metoda densităților limită, să se calculeze coeficientul virial secund al trimetilaminei la temperatura de 0°C.

Rezolvare

Ecuația virială de stare pentru gaze reale, în termeni de presiune are forma: $PV = A + BP + CP^2 + \ldots$ în care A, B, C sînt respectiv primul, al doilea și al treilea coeficient virial, funcție numai de temperatură. ($A = RT$).

La presiuni scăzute, ecuația poate fi redusă la doi termeni: $PV = A + BP$ care poate fi scrisă și: $\frac{P}{\rho} = A + BP$, în care ρ este densitatea gazului.

Tabelul 4.4

P, atm	0,2	0,4	0,6	0,8
$\frac{P}{\rho}$, atm · l · g^{-1}	0,3748	0,3707	0,3667	0,3627

Se observă din ultima ecuație că, reprezentînd P/ρ funcție de P, se obține o linie dreaptă, a cărei pantă este coeficientul virial secund. În tabelul 4.4 sînt date valorile P/ρ, iar în figura 4.2, diagrama obținută.

Din grafic rezultă că $B = -0{,}02017$ l · g^{-1} $= -1{,}192$ l · mol^{-1}.

Observație. Ecuația virială de stare se poate scrie și în termeni de volum (vezi problema 4.3): $PV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots$

Scanned with OKEN Scanner

Din ambele ecuații viriale se observă că la presiuni joase ($P \to 0$), cînd volumul ia valori mari ($V \to \infty$), termenii de ordin superior devin neglijabili, iar ecuația virială se reduce la ecuația gazului ideal: $A = RT$. Coeficienții viriali în cele două ecuații viriale sînt evident diferiți

4.9. *Să se afle pe baza ecuației de stare* van der Waals *valorile coeficienților viriali și temperatura la care primul coeficient virial este nul (temperatura* Boyle, T_B*).*

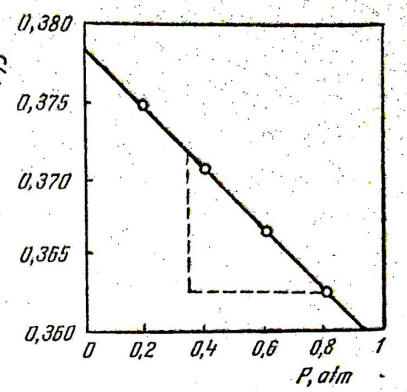


Fig. 4.2.

Rezolvare

Dacă ecuația virială este scrisă în forma:

$$PV = RT\left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{C}{V^3} + \ldots..\right)$$

mărimile A, B, C ... constituie primul, al doilea, al treilea ... coeficient virial.

Ecuația van der Waals

$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$, se poate scrie:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \text{ sau } PV = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{V}.$$

Deoarece $\frac{b}{V} \ll 1$ se poate aplica formula binomului:

$$\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \cdots\right).$$

Rezultă atunci: $PV = RT\left(1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \ldots\right)$.

Valorile coeficienților viriali sînt: $A = b - \frac{a}{RT}$; $B = b^2$; $C = b^3$ ...

Temperatura Boyle rezultă din condiția:

$$A = b - \frac{a}{RT} = 0 \text{ adică } T_B = \frac{a}{Rb}.$$

Observație. Formula binomului cunoscută din analiză matematică este pentru $|x| < 1$:

$$(1 + x)^m = 1 + \frac{m}{1!}x + \frac{m(m-1)}{2!}x^2 + \ldots + \frac{m(m-1)\ldots(m-n+1)}{n!}x^n + \ldots$$

m fiind un număr real.

Scanned with OKEN Scanner

4.10. *Se dau valorile constantelor ecuației* Beattie-Bridgeman *pentru* CO_2 (*unități*: mol, l, atm, K, tabelul 4.5). *Folosind ecuația* Beattie-Bridgeman *să se calculeze volumul ocupat de un mol de* CO_2 *la presiunea de* 150 atm *și temperatura de* 350°C.

Tabelul 4.5

A_0	a	B_0	b	c
5,0065	0,7132	0,10476	0,07235	$6{,}6 \cdot 10^5$

Rezolvare

Ecuația Beattie-Bridgeman se utilizează pentru calcule foarte exacte pe un domeniu larg de presiuni:

$$p = \frac{nRT(1-\varepsilon)}{v^2}(v + nB) - \frac{n^2A}{v^2},$$

în care A, B și ε sînt constante definite prin relațiile:

$$A = A_0\left(1 - \frac{na}{v}\right); \quad B = B_0\left(1 - \frac{nb}{v}\right); \quad \varepsilon = \frac{nc}{vT^3}.$$

Se observă că ecuația Beattie-Bridgeman conține pe lîngă constanta generală R, încă alte 5 constante A_0, a, B_0, b și c.

În forma dată volumul nu poate fi explicitat, fiind necesară utilizarea unei metode numerice (vezi Cap. 10).

Un calcul aproximativ se poate face dacă în expresiile A, B și ε se înlocuiește mărimea $\frac{n}{v} = \frac{P}{RT}$, pe baza ecuației gazului ideal. Dacă apoi se rearanjează ecuația în forma:

$$P = \frac{n}{v}\left[RT(1-\varepsilon) + \frac{nRT(1-\varepsilon)}{v} - \frac{n}{v}A\right],$$

iar în paranteza mare se mai face o aproximare de gaz ideal pentru n/v, se obține final după rearanjare:

$$\frac{v}{n} = \left(\frac{RT}{P} + B\right)(1-\varepsilon) - \frac{A}{RT},$$

în care: $A = A_0\left(1 - \frac{aP}{RT}\right)$, $B = B_0\left(1 - \frac{bP}{RT}\right)$, $\varepsilon = \frac{cP}{RT^4}$.

În cazul de față rezultă: $A = -5{,}4771$; $B = 0{,}0825$; $\varepsilon = 0{,}080$,

$$v = \left(\frac{0{,}082 \cdot 623}{150} + 0{,}0825\right)(1 - 0{,}080) + \frac{5{,}4771}{0{,}082 \cdot 623} = 0{,}49\ \text{l}.$$

Observație. Ecuația Beattie-Bridgeman dă rezultate foarte bune la presiuni ridicate. De exemplu, eroarea relativă a datelor calculată față de cele măsurate, pentru hidrogen este aproximativ $\pm$ 0,18% la o presiune de 100 atm și temperatura de 150°C.

Ecuația folosită pentru calcul în problemă este mai puțin exactă decît ecuația dată inițial, dar este utilizabilă direct în calcule analitice.

Scanned with OKEN Scanner

4.11. 305 *moli amestec gaz conținînd* 75% H_2 *și* 25% N_2 *sînt comprimați într-o butelie de volum* $v = 28{,}32$ l, *la* $t = 50°C$. *Presiunea observată este* 348 atm. *Să se compare această valoare cu cea rezultată din calcule, utilizînd:*

a) ipoteza de gaz ideal;

b) legea lui Dalton *și ecuația* van der Waals;

c) legea lui Amagat *și ecuația* van der Waals;

d) combinarea constantelor ecuației van der Waals.

Se dau constantele ecuației van der Waals *din tabelul* 4.6.

Tabelul 4.6

Substanța	H_2	N_2
a, $l^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$	0,2444	1,39
b, $l \cdot mol^{-1}$	0,02661	0,03913

Rezolvare

a) Utilizînd ecuația gazului ideal, rezultă:

$$P = \frac{nRT}{v} = \frac{305 \cdot 0{,}082 \cdot 328}{28{,}32} = 285 \text{ atm.}$$

b) Se explicitează presiunea din ecuația van der Waals *și se calculează pentru fiecare constituent presiunea parțială. Apoi se determină cu legea lui* Dalton presiunea totală.

Astfel: $P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{v^2}$.

$$n_{H_2} = \frac{75}{100} \cdot 305 = 230 \text{ moli}; \quad n_{N_2} = \frac{25}{100} \cdot 305 = 75 \text{ moli.}$$

$$P_{H_2} = \frac{230 \cdot 0{,}082 \cdot 232}{28{,}32 - 230 \cdot 0{,}02661} - \frac{(230)^2 \cdot 0{,}2444}{(28{,}32)^2} = 258 \text{ atm.}$$

$$P_{N_2} = \frac{75 \cdot 0{,}082 \cdot 323}{28{,}32 - 75 \cdot 0{,}03913} - \frac{(75)^2 \cdot 1{,}39}{(28{,}32)^2} = 68 \text{ atm.}$$

$$P = P_{H_2} + P_{N_2} = 326 \text{ atm.}$$

c) Se procedează prin aproximații succesive astfel:

— se alege o valoare pentru volumul parțial al H_2, v_{H_2};

— se calculează cu *legea lui* Amagat volumul parțial al N_2,

$$v_{N_2} = v - v_{H_2} = 28{,}32 - v_{H_2};$$

— se calculează presiunea totală pe baza v_{H_2} și respectiv v_{N_2}, cu *ecuația* van der Waals, $P_1(v_{H_2})$ și $P_2(v_{N_2})$;

— se continuă pînă se atinge $P_1 \simeq P_2$, care este presiunea totală. În tabelul 4.7 sînt date rezultatele calculului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.7

v_{H_2}, l	v_{N_2}, l	P_1, atm	P_2, atm
19	9,32	437	221
22	6,32	357	391
21	6,32	380	307
21,8	6,52	361	370
21,73	6,59	363,2	364

Deci: $P \simeq 363$ atm.

d) Combinarea constantelor van der Waals *ale componenților* pentru un amestec în care fracțiile molare sînt X_i se face astfel:

$$\sqrt{a} = \Sigma X_i \sqrt{a_i}\,; \quad b = \Sigma X_i b_i,$$

în care a_i și b_i se referă la componenți, iar a, b la amestec.

Atunci: $a = (0{,}75\sqrt{0{,}2444} + 0{,}25\sqrt{1{,}39})^2 = 0{,}443,$

$$b = 0{,}75 \cdot 0{,}02661 + 0{,}25 \cdot 0{,}03913 = 0{,}02974.$$

Aplicînd aceste valori în *ecuația* van der Waals se obține:

$$P = \frac{305 \cdot 0{,}082 \cdot 323}{28{,}32 - 305 \cdot 0{,}02974} - \frac{(305)^2 \cdot 0{,}443}{(28{,}317)^2} = 368 \text{ atm.}$$

Se observă că cea mai apropiată valoare de aceea experimentală este cea de la punctul *c*.

4.12. *Un vas cu volumul de* 100 cm³ *conține un mol de amestec de gaz metan și hidrogen, în proporție de* 35% *(procente volumetrice) metan la temperatura de* 0°C.

Folosind diagrama generalizată de compresibilitate, să se calculeze presiunea gazului în vas, dacă valorile critice ale metanului sînt: $P_c = 45{,}8$ atm *și* $t_c = -82{,}5$°C, *iar ale hidrogenului:* $P_c = 12{,}8$ atm *și* $t_c = -239{,}9$°C.

Rezolvare

Calculul parametrilor P-T-V pentru un amestec de gaze cu ajutorul diagramei generalizate de compresibilitate, este asemănător cu calculul pentru o substanță pură. Diferența constă în folosirea în locul mărimilor reduse pentru substanțele pure, a așa-numitelor mărimi pseudoreduse ale amestecului, definite prin relațiile:

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}}\,; \quad T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}\,; \quad V_{pr} = \frac{V}{V_{pc}}$$

în care: P_{pr}, T_{pr} și V_{pr} sînt variabilele de stare pseudoreduse;

P_{pc}, T_{pc} și V_{pc} sînt mărimile pseudocritice care se pot exprima în funcție de constantele critice ale substanțelor pure astfel:

$$P_{pc} = \Sigma X_i (P_c)_i,$$

$$T_{pc} = \Sigma X_i (T_c)_i,$$

$$V_{pc} = \Sigma X_i (V_c)_i,$$

în care X_i sînt fracțiile molare ale constituenților amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru amestecul dat, de metan și hidrogen:

$$P_{pc} = (XP_c)_{metan} + (XP_c)_{H_2} = 0{,}35 \cdot 45{,}8 + 0{,}65\,(12{,}8 + 8) = 29{,}55 \text{ atm}$$

$$P_{pc} = (XT_c)_{metan} + (XT_c)_{H_2} = 0{,}35 \cdot 190{,}7 + 0{,}65\,(33{,}3 + 8) = 93{,}59 \text{ K}.$$

Apoi se procedează ca în problema **4.5.** Se obține $P = 225$ atm.

4.13. *Să se arate că pentru gaze reale există relațiile*

$$a)\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}\ ;\quad b)\ C_P - C_V \cong R + \frac{2a}{RT^2}P,$$

dacă se consideră ecuația de stare van der Waals.

Rezolvare

Ecuația van der Waals pentru 1 mol gaz este:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT;\quad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

a) Conform relației stabilite în cadrul principiului II:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

Pentru *gazul* van der Waals: $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$.

Deci: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{R}{V - b} - P = \frac{a}{V^2}$.

b) Se utilizează relația termodinamică:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Din *ecuația* van der Waals se obține $PV \cong RT + Pb - \frac{a}{V}$

neglijînd termenul ab/V^2.

Cu aproximația $PV = RT$, se obține:

$$V \cong \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \text{ și } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}.$$

Atunci: $C_P - C_V \cong \left(\frac{a}{V^2} + P\right)\left(\frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}\right) \cong \left(\frac{aP^2}{R^2T^2} + P\right)\left(\frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}\right)$.

$C_P - C_V \cong R + \frac{2a}{RT^2}P$, cu $PV = RT$ și neglijînd termenul în a^2.

4.14. *Folosind ecuațiile de stare* van der Waals *și* Berthelot, *să se calculeze diferența între capacitățile calorice molare la presiune, respectiv,*

Scanned with OKEN Scanner

volum constant, pentru metan în condițiile $t = 120°C$ *și* $P = 60$ atm. *Constantele critice pentru metan sînt:*

$$t_c = -82{,}5°C \quad \text{și} \quad P_c = 45{,}8 \text{ atm.}$$

Rezolvare

Conform principiilor I și II ale termodinamicii și a ecuației termodinamice de stare, se poate scrie:

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Din această relație, diferența $(C_P - C_V)$ se poate calcula direct din date experimentale P-V-T sau cu ajutorul unei ecuații de stare. Dacă se folosește *ecuația* van der Waals pentru a calcula derivatele parțiale

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ și $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, se obține:

$$C_P - C_V \cong R + \frac{2aP}{RT^2} \text{ (problema 4.13).}$$

Înlocuind $C_P - C_V = 1{,}987 + \dfrac{2 \cdot 2{,}25 \cdot 60}{0{,}082 \cdot 393^2 \cdot 0{,}0413} = 2{,}503 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Folosind *ecuația* Berthelot pentru a calcula derivatele parțiale și neglijînd termenii cu presiuni din membrul drept la calculul derivatei $(\partial P/\partial T)_V$, rezultă:

$$C_P - C_V = R\left(1 + \frac{27}{16}\frac{P}{P_c}\frac{T_c^3}{T^3}\right) = 1{,}987\left(1 + \frac{27}{16} \cdot \frac{60}{45{,}8} \cdot \frac{(190{,}5)^3}{393^3}\right) =$$

$$= 2{,}487 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Valorile calculate cu cele două ecuații de stare sînt practic egale.

4.15. *Valoarea coeficientului* Joule-Thomson *pentru amoniac, la temperatura de* 300°C *și presiunea de* 40 atm *este de* 0,370. *Comparați valoarea experimentală găsită cu cea calculată:*

Tabelul 4.8

t, °C	225	250	275	300	325
V, cm³ · mol⁻¹	962	1 017	1 076	1 136	1 186

a) direct din datele P-V-T, *expuse în tabelul* 4.8;

b) folosind ecuația van der Waals;

c) calculați temperatura de inversiune a amoniacului.

Capacitatea calorică molară (C_P) *a amoniacului, la presiunea și temperatura dată este* 11,0 cal · mol⁻¹ · K⁻¹. *Constantele ecuației* van der Waals *pentru amoniac sînt* $a = 4{,}18$ l² · atm · mol⁻² *și* $b = 0{,}0373$ l · mol⁻¹.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

a) Conform principiilor I și II ale termodinamicii s-a găsit următoarea expresie generală pentru *coeficientul* Joule-Thomson:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P},$$

în care μ_{JT} este coeficientul Joule-Thomson.

Valoarea $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ se poate determina grafic din date experimentale sau analitic folosind una din ecuațiile de stare ale gazului real.

Reprezentarea grafică a datelor din tabelul 4.8 în figura 4.3. permite obținerea valorii $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 2{,}25\ \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1}$.

$$\text{Deci } \mu_{JT} = \frac{573 \cdot 2{,}25 - 1136}{11 \cdot 41{,}29} = 0{,}338\ \text{K} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

b) Folosind ecuația van der Waals: $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$,

se pot scrie următoarele relații:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} - \frac{b}{T} + \frac{2a}{RT^2} - \frac{3abP}{R^2T^3}$$

și

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}.$$

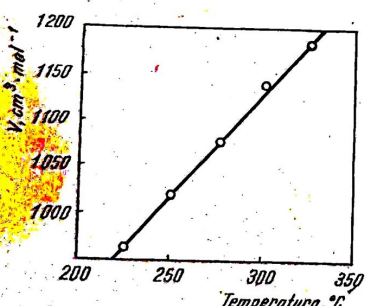


Fig. 4.3.

Substituind în ecuația scrisă pentru μ_{JT} se obține:

$$\mu_{JT} = \frac{\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}}{C_P} =$$

$$= 0{,}278\ \text{K} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

c) Semnul coeficientului Joule-Thomson depinde de semnul numărătorului în ecuațiile scrise pentru μ_{JT}. Dacă valoarea numărătorului este > 0, gazul se răcește în timpul expansiunii. O valoare negativă a numărătorului conduce la o încălzire a gazului. La o anumită temperatură valoarea numărătorului este zero. Această temperatură este *temperatura de inversiune*. Pentru *gazul* van der Waals:

$$\mu_{JT} = \frac{2a}{RT_i} - b = 0 \text{ (s-a neglijat ultimul termen din expresie)}$$

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{2 \cdot 4{,}18}{0{,}082 \cdot 0{,}0373} = 2733\ \text{K}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea coeficientului Joule-Thomson calculată cu ajutorul ecuației van der Waals concordă foarte puțin cu valoarea obținută experimental. Acest fapt se datorește faptului că ecuația van der Waals la presiuni ridicate nu dă rezultate satisfăcătoare.

4.16. *Să se obțină expresia energiei interne $U(T, V)$ a unui mol de gaz care urmează ecuația de stare* Beattie-Bridgeman. *La $V \to \infty$ (presiuni mici $P \to 0$), C_V se poate exprima prin relația polinomială:*

$$C_V = C_{Va} + C_{Vb}T + C_{Vc}T^2.$$

Ca stare de referință, cînd $U = 0$, se alege starea $V \to \infty$ și $T = T_0$, deci $U(T_0, V \to \infty) = 0$.

Rezolvare

Folosind relația termodinamică:

$$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V,$$

se obține prin integrare, de la starea de referință la starea T, V:

$$\int_{U(T_0,\infty)}^{U(T,V)} \mathrm{d}U = \int_{T_0}^{T} C_V\,\mathrm{d}T + \int_{\infty}^{V}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V,$$

sau

$$U(T, V) = C_{Va}(T - T_0) + \frac{C_{Vb}}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{C_{Vc}}{3}(T^3 - T_0^3) + \int_{\infty}^{V}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V.$$

Ecuația de stare Beattie-Bridgeman se scrie în forma virială

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{f_1(T)}{V^2} + \frac{f_2(T)}{V^3} + \frac{f_3(T)}{V^4}.$$

Atunci

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} + \frac{f_1'(T)}{V^2} + \frac{f_2'(T)}{V^3} + \frac{f_3'(T)}{V^4},$$

prin $f_i'(T)$ notîndu-se derivatele funcțiilor $f_i\ (T)$, iar

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{1}{V^2}[Tf_1'(T) - f_1(T)] + \frac{1}{V^3}[Tf_2'(T) - f_2(T)] + \frac{1}{V^4}[Tf_3'(T) - f_3(T)].$$

Atunci integrala:

$$\int_{\infty}^{V}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\mathrm{d}V = -\frac{1}{V}[Tf_1'(T) - f_1(T)] - \frac{1}{2V^2}[Tf_2'(T) - f_2(T)] - \frac{1}{3V^3}[Tf_3'(T) - f_3(T)].$$

Scanned with OKEN Scanner

Dar coeficienții viriali sînt (vezi problema 4.3):

$$f_1(T) = RB_0T - \frac{Rc}{T^2} - A_0; \quad f_2(T) = A_0a - RbB_0T - \frac{RB_0c}{T^2}; \quad f_3(T) = \frac{RB_0bc}{T^2}.$$

Atunci derivatele corespunzătoare sînt:

$$f_1'(T) = RB_0 + \frac{2Rc}{T^3}; \quad f_2'(T) = -RbB_0 + \frac{2RB_0c}{T^3}; \quad f_3'(T) = -\frac{2RB_0bc}{T^3}.$$

Relațiile care apar în integrală devin:

$$f_1(T) - Tf_1'(T) = -\frac{3Rc}{T^3} - A_0;$$

$$f_2(T) - Tf_2'(T) = A_0a - \frac{3RB_0c}{T^2};$$

$$f_3(T) - Tf_3'(T) = \frac{3RB_0bc}{T^2}.$$

În final se obține după efectuarea tuturor înlocuirilor:

$$U(V, T) = C_{Va}(T - T_0) + \frac{C_{Vb}}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{C_{Vc}}{3}(T^3 - T_0^3) - \frac{1}{V}\left(A_0 + \frac{3Rc}{T^3}\right) + \frac{1}{2V^2}\left(A_0a - \frac{3RB_0c}{T^2}\right) + \frac{1}{V^3}\frac{RB_0bc}{T^2}.$$

4.17. *Pe baza ecuațiilor de definiție a fugacității* f: $G = G^\circ(T) + RT \ln f$ *și* $dG_T = VdP = RT\, d \ln f$ *și a condițiilor limită: cînd* $P \to 0$ $f \to P$ *și* $\varphi = \frac{f}{P} \to 1$, *în care* φ *este coeficientul de fugacitate, să se stabilească o relație de calcul pentru acesta.*

Rezolvare

Ecuația de definiție se poate scrie în forma: $RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = V$.

Scăzînd în ambii membri expresia $RT\,(\partial \ln P/\partial P)_T = RT/P$ se obține:

$$RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T - RT\left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T = V - \frac{RT}{P},$$

sau

$$RT\left(\frac{\partial \ln f/P}{\partial P}\right)_T = V - \frac{RT}{P}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dar $f/P = \varphi$ și atunci: $RT\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial P}\right)_T = V - \frac{RT}{P}$.

Integrînd de la $P = 0$ la o presiune P oarecare:

$$RT\int_{\varphi\to 1}^{\varphi} \mathrm{d}\ln\varphi = \int_{P\to 0}^{P}\left(V - \frac{RT}{P}\right)\mathrm{d}P \text{ sau,}$$

$$\ln\varphi = \int_{P\to 0}^{P}\left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right)\mathrm{d}P,$$

care este relația de calcul cerută. Ecuația obținută este utilizabilă cînd se dispune de ecuații de stare de forma $V = V(T, P)$, sau de date experimentale $V = V(P)$ la temperatură constantă.

4.18. *Să se obțină o relație de calcul a coeficientului de fugacitate, similară celei din problema precedentă, utilizabilă în cazul unor ecuații de stare de forma* $P = P(V, T)$, *considerînd definiția* $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT}$ *și condițiile limită:*

$$P \to 0\,(V \to \infty),\ \frac{f}{P} \to 1 \text{ și } \frac{PV}{RT} \to 1.$$

Rezolvare

Este vorba de fapt de o schimbare de variabilă. Rearanjînd relația de definiție se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{V}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

sau

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\cdot\frac{PV}{RT}\right)_T - \frac{P}{RT}.$$

Considerînd relația: $\left[\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)\left(\ln\frac{PV}{RT}\right)\right]_T = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial V}\right) + \frac{1}{V}$,

sau în forma $\left(\frac{\partial \ln P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{V} + \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\ln\frac{PV}{RT}\right)\right]_T$

și scăzînd membru cu membru obținem:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} + \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{PV}{RT}\right)\right]_T - \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\ln\frac{PV}{RT}\right)\right]_T,$$

sau

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\ln\frac{f}{P}\right)\right]_T = \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} + \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{PV}{RT} - \ln\frac{PV}{RT}\right)\right]_T.$$

Integrînd această ecuație de la $V \to \infty$ la V și considerînd pentru $V \to \infty$, $f/P \to 1$ și $PV/RT \to 1$ obținem:

$$\int_{f/P\to 1}^{f/P} \mathrm{d}\ln\frac{f}{P} = \frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V}\left(\frac{RT}{V} - P\right)\mathrm{d}V + \int_{\infty}^{V}\mathrm{d}\left(\frac{PV}{RT}\right) + \int_{\infty}^{V}\mathrm{d}\left(\ln\frac{PV}{RT}\right),$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\ln\frac{f}{P}=\frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V}\left(\frac{RT}{V}-P\right)\mathrm{d}V+\frac{PV}{RT}-1-\ln\frac{PV}{RT}.$$

Desigur $\frac{f}{p}=\varphi$ (vezi problema 4.17), dar unii autori preferă formularea de mai sus.

Trebuie menționat că ecuația de mai sus rezultă și în urma unei schimbări de variabilă sub integrala din expresia de la problema 4.17. Efectuați acest calcul ca un exercițiu suplimentar.

Limitările ecuației obținute sînt determinate numai de cele ale ecuației de stare. Astfel, *ecuațiile* Beattie-Bridgeman sau Redlich-Kwong servesc la calculul fugacității în fază de vapori, iar ecuația Benedict-Webb-Rubin, aplicabilă atît lichidului cît și vaporilor, poate fi utilizată pentru calculul fugacităților în faza de vapori și în cea lichidă, la echilibru.

4.19. *Utilizînd ecuația dedusă în problema* **4.18**, *să se obțină expresia fugacității în cazul ecuației de stare* van der Waals *în forma:*

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}.$$

Rezolvare

După înlocuiri în ecuația obținută în problema **4.18**, rezultă:

$$\ln\frac{f}{P}=\frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V}\left(\frac{RT}{V}-\frac{RT}{V-b}+\frac{a}{V^2}\right)\mathrm{d}V+\frac{V}{V-b}-\frac{a}{RTV}-1-\ln\frac{PV}{RT},$$

sau integrînd:

$$\ln f=\ln\frac{RT}{V-b}+\frac{b}{V-b}-\frac{2a}{RTV}.$$

4.20. *Să se calculeze fugacitatea unui gaz la* 25°C, *la presiunile de* 2, 10, 15 *și* 20 atm, *cunoscînd că ecuația sa de stare este:* $PV=RT(1-0{,}0046\ P)$.

Rezolvare

Prin definiție, la temperatură constantă: $RT\,\mathrm{d}\ln f=V\mathrm{d}P$ cu condiția limită: $P\to 0;\ \frac{f}{P}\to 1$.

Înlocuind V din ecuația de stare: $RT\,\mathrm{d}\ln f=RT\,(1-0{,}0046\ P)\,\frac{\mathrm{d}P}{P}$,

sau $\mathrm{d}\ln f=\mathrm{d}\ln P-0{,}0046\,\mathrm{d}P$; $\mathrm{d}\ln\frac{f}{P}=-0{,}0046\,\mathrm{d}P$.

Pentru a obține valoarea fugacității la o presiune P se integrează:

$$\int_{f/P\to 1}^{f/P}\mathrm{d}\ln\frac{f}{P}=-0{,}0046\int_{0}^{P}\mathrm{d}P,$$

Scanned with OKEN Scanner

obținîndu-se: $\ln \frac{f}{P} = -0{,}0046\ P$ sau

$$\lg \frac{f}{P} = -\frac{0{,}0046}{2{,}303} P = -0{,}002\ P.$$

Se obțin în urma calculelor datele din tabelul 4.9.

Tabelul 4.9

P, atm	$\lg \frac{f}{P} = -0{,}002P$	f/P	f, atm
2	−0,004	0,991	1,982
10	−0,02	0,955	9,55
15	−0,03	0,934	14,01
20	−0,04	0,912	18,24

4.21. *Să se calculeze fugacitatea clorului la temperatura de* 150°C *și presiunea de* 50 atm, *folosind ecuația* Berthelot. *Să se compare rezultatul cu valoarea calculată cu ajutorul diagramei generalizate a coeficientului de fugacitate. Constantele critice ale clorului sînt:* $t_c = 144$°C *și* $P_c = 76{,}1$ atm.

Rezolvare

Pentru calcul se folosește relația stabilită în problema **4.17.**

$$\ln \varphi = \int_0^P \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP.$$

Înlocuind V/RT din *ecuația* Berthelot (v. problema **4.7**) se obține:

$$\ln \varphi = \int_0^P \left[\frac{9}{128} \frac{T_c}{P_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right] dP,$$

$$\ln \varphi = \frac{9}{128} \frac{T_c}{P_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) P,$$

sau înlocuind datele: $\lg \varphi = -0{,}0366$.
Deci: $\varphi = 0{,}795$, iar $f = \varphi \cdot P = 0{,}795 \cdot 50 = 39{,}75$ atm.
Valoarea lui φ se poate determina și cu ajutorul diagramei generalizate a coeficienților de fugacitate. Pentru aceasta se calculează parametrii reduși:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{50}{76{,}1} = 0{,}657; \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{423}{417} = 1{,}014,$$

pentru care din diagramă rezultă că $\varphi = 0{,}78$ (*Anexa* IV).

$$\text{Deci } f = \varphi \cdot P = 0{,}78 \cdot 50 = 39 \text{ atm.}$$

Cele două rezultate sînt foarte apropiate.

4.22. *La comprimarea izotermă reversibilă a unui mol de* H_2, *la* 25°C, *s-au obținut pentru lucrul de compresie, în funcție de presiune, valorile din tabelul* 4.10.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.10

P, atm	1	200	400	600	800	1 000	1 200	1 400
L, cal · mol^{-1}	0	3 215	3 700	4 015	4 260	4 470	4 650	4 820

Să se arate că mărimea $\tilde{\alpha} = V^{id} - V$ *este constantă pentru intervalul de presiune dat.*

Să se obţină pentru coeficientul de fugacitate (φ) *şi factorul de compresibilitate* (Z) *dependenţele de presiune.*

Rezolvare

În condiţii reversibile, la temperatură constantă, variaţia de entalpie liberă este egală cu lucrul de compresiune: $\Delta G_T = L$.
Considerînd definiţia fugacităţii:

$$dG_T = RT\, d\ln f$$

se obţine după integrare între două limite de presiune:

$$\Delta G_T = L = RT \ln \frac{f_{P_2}}{f_{P_1}},$$

sau deoarece la

$$P_1 = 1 \text{ atm}, \quad f_{P_1} \to P_1$$

$$\Delta G_T = L = RT \ln f.$$

Introducînd coeficientul de fugacitate φ:

$$\frac{L}{RT} - \ln P = \ln \frac{f}{P} = \ln \varphi.$$

Utilizînd această relaţie s-au obţinut valorile coeficientului de fugacitate din tabelul 4.11.

Tabelul 4.11

P, atm	$\frac{L}{4{,}57\,T}$	lg P	lg φ	φ
1	0	0	0	1
200	2,36	2,3	0,06	1,15
400	2,72	2,6	0,12	1,32
600	2,945	2,778	0,172	1,48
800	3,12	2,9	0,22	1,6
1 000	3,28	3	0,28	1,9
1 200	3,42	3,08	0,34	2,18
1 400	3,54	3,146	0,394	2,48

Scanned with OKEN Scanner

Conform problemei 4.17. există relația

$$RT\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial P}\right)_T = V - \frac{RT}{P} = V - V^{id} = -\bar{\alpha}.$$

Reprezentînd grafic $\lg \varphi$ în funcție de P se obține o dreaptă (fig. 4.4). Ecuația acestei drepte este:

$$\lg \varphi = 27{,}8 \cdot 10^{-5} P,$$

care este dependența cerută pentru φ. Din panta acestei drepte rezultă

$$\bar{\alpha} = -2{,}303\, RT\left(\frac{\partial \lg \varphi}{\partial P}\right)_T = -2{,}303 \cdot 82 \cdot 298 \cdot 27{,}8 \cdot 10^{-5} =$$

$$= -15{,}8\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1},$$

deci o valoare constantă. Pentru găsirea dependenței $Z = Z(P)$ se utilizează relația:

$$\bar{\alpha} = V^{id} - V = \frac{RT}{P} - Z\frac{RT}{P} = \frac{RT}{P}(1 - Z) \quad \text{sau} \quad Z = 1 - \frac{\bar{\alpha}}{RT} P.$$

Înlocuind se obține dependența liniară: $Z = 1 + 6{,}4 \cdot 10^{-4} P$.

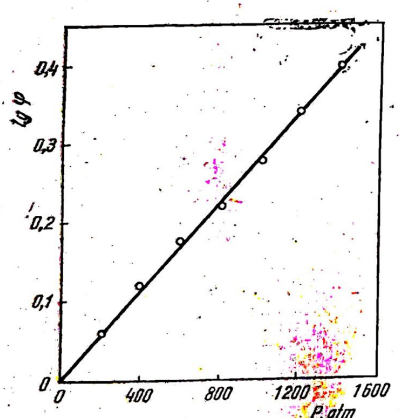


Fig. 4.4.

Observație. Datorită valorii foarte coborîte a temperaturii critice a H_2, valorile pentru Z și φ sînt suprunitare la 25°C. La substanțe mai ușor condensabile (de exemplu CH_4) situația este inversă, Z și φ fiind subunitare.

4.23. *În tabelul 4.12. este prezentat un studiu volumetric al amestecului gazos de azot și hidrogen la diferite presiuni. Este dată variația volumului parțial molar al hidrogenului funcție de presiune la temperatura de 0°C, pentru un amestec de fracție molară* $X_{H_2} = 0{,}6$.

Să se calculeze fugacitatea parțială a hidrogenului în amestecul dat la temperatura de 0°C și presiune de 400 atm. Se cunosc constantele critice ale hidrogenului: $P_c = 12{,}8$ atm, $t_c = -239{,}9$°C.

Rezolvare

a) Pentru un amestec gazos de mai mulți componenți (c) se poate defini fugacitatea parțială pe baza relațiilor:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i.$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x_i} = RT\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,x_i} = \bar{V}_i (j = 1, 2, 3, \ldots, c),$$

Scanned with OKEN Scanner

cu condițiile limită: $P \to 0, f_i \to P_i$ și $\varphi_i = \frac{f_i}{P_i} \to 0$ în care P_i este presiunea parțială, iar φ_i coeficientul de fugacitate al componentului i din amestec ($P_i = X_i P$ și $\varphi_i = f_i / X_i P$).

Folosind o cale similară celei din problema **4.17**, se obține expresia de calcul:

$$\ln \frac{f_i}{X_i P} = \int_0^P \left(\frac{\overline{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) \mathrm{d}P.$$

Definind o funcție $\overline{\alpha}_i$, pentru a caracteriza deviația de la comportarea ideală:

$$\overline{\alpha}_i = V_i^{id} - \overline{V}_i = \frac{RT}{P} - \overline{V}_i,$$

ecuația de mai sus devine:

$$\ln \frac{f_i}{PX_i} = -\frac{1}{RT} \int_0^P \overline{\alpha}_i \, \mathrm{d}P.$$

Pentru a calcula integrala, se determină valoarea lui $\overline{\alpha}_i$, din ecuația de definiție și se reprezintă grafic $\overline{\alpha}_i = f(P)$. În tabelul 4.12 sînt date valorile obținute, iar în figura 4.5 diagrama $\overline{\alpha}_i = f(P)$. Prin integrare grafică se obține valoarea $-7\,000$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1} între limitele de presiune (0—400) (după extrapolarea curbei experimentale la $P \to 0$).

Atunci: $$\ln \frac{f_{H_2}}{PX_{H_2}} = -\frac{1}{RT}(-7\,000).$$

Rezultă: $f_{H_2} = 328{,}0$ atm.

Tabelul 4.12

P	$\overline{V}_{H_2}$	RT/P	$-\overline{\alpha}_{H_2}$
1	22 436	22 415	21,0
50	466,4	448,3	18,1
100	241,3	224,1	17,2
200	129,1	112	17,1
300	91,1	74,7	16,4
400	72,5	56	16,5

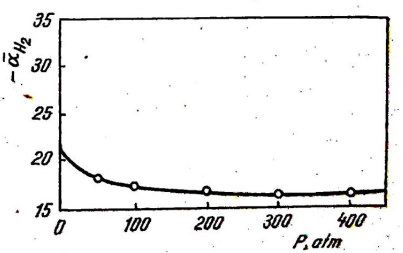


Fig. 4.5.

b) O altă metodă de calcul constă în folosirea regulei Lewis-Randall: $f_i = f_i^0 \cdot X_i$,

în care f_i^0 reprezintă fugacitatea componentului i în stare pură la temperatura și presiunea sistemului.

Dar $f_i^0 = P\varphi_i^0$, în care φ_i^0 este coeficientul de fugacitate al componentului pur la temperatura și presiunea sistemului.

Atunci: $f_i = P\varphi_i^0 X_i$.

Coeficientul de fugacitate al componentului pur (φ_i^0) se poate determina cu ajutorul diagramei generalizate a coeficienților de fugacitate (Anexa IV).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru aceasta se calculează parametrii reduşi P_r, T_r cu ajutorul relaţiilor empirice (ce se folosesc pentru H_2, He şi Ne).

$$P_r = \frac{P}{P_c + 8}\ ;\quad T_r = \frac{T}{T_c + 8}.$$

Deci: $P_r = \dfrac{400}{12{,}8 + 8} = 19{,}2\ ;\quad T_r = \dfrac{273{,}2}{33{,}3 + 8} = 6{,}61.$

Din diagramă se găseşte $\varphi_{H_2} = 1{,}38$
şi $f_{H_2} = 400 \cdot 1{,}38 \cdot 0{,}6 = 331{,}2$ atm.

Observaţie. Ambele metode dau practic acelaşi rezultat. Prima însă este mai exactă, mai ales la presiuni ridicate, la care *legea lui* Amagat privind aditivitatea volumelor nu se aplică şi implicit regula Lewis-Randall.

4.24. *Utilizînd relaţia de definiţie a fugacităţii parţiale:*

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i,$$

cu condiţia limită $P \to 0$, $f_i \to P_i$, *să se stabilească relaţia diferenţială a dependenţei fugacităţii de temperatură la presiune şi compoziţie constante.*

Rezolvare

Utilizînd relaţia de definiţie în forma:
$\dfrac{\mu_i}{T} = \dfrac{\mu_i^0(T)}{T} + R \ln f_i$ şi aplicînd-o şi în condiţii $P_i \to 0$ rezultă:

$$\frac{\mu_i^{id}}{T} = \frac{\mu_i^0(T)}{T} + R \ln P_i,$$

în care μ_i^{id} este valoarea potenţialului chimic în condiţiile limită, μ_i^0 este acelaşi dacă T este constant. Derivînd parţial, cele două relaţii, cu temperatura la P şi compoziţie constantă a amestecului, se obţine:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,Y_j} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,Y_j} + R\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,Y_i},$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^{id}}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,Y_j} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,Y_j} + R\left(\frac{\partial \ln P_i}{\partial T}\right)_{P,Y_j},$$

în care Y_j reprezintă fracţiile molare ale componenţilor amestecului.
Din cele două relaţii şi deoarece $(\partial \ln P_i/\partial T)_{P,Y_j} = 0$, rezultă:

$$R\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,Y_j} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,Y_j} - \left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^{id}}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,Y_j}.$$

Aplicînd *relaţia* Gibbs-Helmholtz se obţine:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,Y_j} = \frac{\bar{H}_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care $\bar{H}_i$ este entalpia parțial molară în amestecul real, iar $\bar{H}_i^0$ în cel ideal la $P_i \to 0$. Deoarece $\bar{H}_i^0 = H_i$ (entalpia molară a componentului pur) rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,V_i} = \frac{H_i - \bar{H}_i}{RT^2}, \text{ care este relația cerută.}$$

PROBLEME PROPUSE

1. Să se calculeze presiunea exercitată de 1 mol de apă în stare de vapori, într-un volum de 10 l, la 150°C, folosind:
   a) ecuația de stare a unui gaz ideal; *b) ecuația* van der Waals, $a = 5{,}464$ l² atm · mol⁻², $b = 0{,}03049$ l · mol⁻¹.
2. Să se calculeze presiunea necesară, să se comprime 2,86 m³ de amoniac la presiunea de 0,994 atm și temperatura de 20°C, la un volum de 0,255 m³ și temperatura de 30°C.
   $a = 4{,}18$ l² · atm · mol⁻²; $b = 0{,}0373$ l · mol⁻¹.
3. Să se calculeze *constantele* van der Waals pentru CO pe baza valorilor mărimilor critice: $T_c = 133$ K și $P_c = 34{,}5$ atm.
4. Să se calculeze volumul molar ale metanolului la 300°C și $P = 200$ atm cunoscînd valorile mărimilor critice: $t_c = 240$°C și $P_c = 78{,}7$ atm.
5. Utilizînd mărimile necesare din anexa I să se calculeze volumul molar critic și *temperatura* Boyle pentru C_2H_4 considerînd *ecuația de stare* van der Waals.
6. Să se calculeze volumul molar al N_2 la $P = 400$ atm și $t = 0$°C pe baza ecuației gazului ideal și a *ecuației* van der Waals.
7. Să se calculeze densitatea aerului saturat cu vapori de apă la 25°C, în g · dm⁻³. Presiunea de vapori la această temperatură este 23,7 mm Hg. Compoziția aerului uscat, fără bioxid de carbon este 78,1% N_2, 21% O_2 și 0,9% Ar (procente de volum).
8. Factorul de compresibilitate, Z, pentru bioxidul de carbon la 0°C și 100 atm este 0,2007. Să se calculeze volumul ocupat de 0,1 moli de gaz la 100 atm și 0°C:
   a) pentru un gaz ideal; *b)* folosind factorul de compresibilitate.
9. Factorul de compresibilitate, Z, pentru N_2 la —50°C și 800 atm este 1,95, iar la 100°C și 200 atm este 1,10. Dacă o cantitate oarecare de N_2 ocupă un volum de 1 l la —50°C și 800 atm, să se calculeze volumul ocupat de aceeași cantitate de azot la 100°C și 200 atm.
10. Cunoscînd pe baza *ecuației* van der Waals: $V_c = 3b$, $P_c = a/27b^2$ și $T_c = 8a/27bR$, să se calculeze factorul de compresibilitate la punctul critic.
11. Să se determine coeficientul Joule-Thomson pentru un gaz a cărui ecuație de stare este:

$$P(V - B) = RT.$$

12. Să se calculeze fugacitatea metanului la 0°C și 200 atm cunoscînd valorile mărimilor critice $T_c = 190{,}7$ K și $P_c = 45{,}8$ atm.

Scanned with OKEN Scanner

13. Să se stabilească o ecuație de calcul pentru coeficientul de fugacitate în funcție de factorul de compresibilitate:

$$Z = \frac{PV}{RT}.$$

Să se calculeze, utilizînd această ecuație, fugacitatea azotului la —100°C la presiunile de 10 și 50 atm, dacă se cunosc la această temperatură:

P, atm	0	14	22	30	44	58	68
Z	1,0	0,95	0,92	0,89	0,84	0,79	0,76

14. Pentru un gaz real s-a stabilit ecuația de stare

$$PV = RT + BP,$$

în care B este o constantă. Să se stabilească:

a) expresia de calcul a fugacității; *b)* expresia de calcul a coeficientului de fugacitate.

15. În intervalul de temperatură 30—90°C He urmează ecuația de stare $PV = RT + BP$, B fiind practic constant $B = 0{,}0115\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Să se calculeze valorile fugacității, coeficientului de fugacitate și *coeficientului* Joule-Thomson la $P = 1$ atm și $t = 60$°C.

16. La temperatura de 20°C oxigenul urmează ecuația de stare $PV/P_0V_0 = 1{,}07425 - 7{,}53 \cdot 10^{-4} P + 1{,}5 \cdot 10^{-6} P^2$, pentru presiuni cuprinse între 1—1 000 atm. Să se calculeze fugacitatea și coeficientul de fugacitate la $P = 100$ atm. Notațiile P_0, V_0 se referă la condițiile normale 1 atm și 0°C.

17. Să se demonstreze că dependența fugacității de temperatură, la presiune constantă, pentru un fluid pur este dată de ecuația:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{H^* - H}{RT^2},$$

unde H^* este proprietatea de gaz ideal la aceleași T și P.

Să se calculeze fugacitatea NH_3 la 225°C și $P = 100$ atm, cunoscînd valoarea fugacității la aceeași presiune și 200°C, $f = 82{,}2$ atm. Se consideră aplicabilă *ecuația de stare* Berthelot.

Datele critice se iau din anexa I.

18. Să se arate că deviațiile proprietăților termodinamice ale unui fluid față de valorile corespunzînd unui gaz ideal, sînt date de expresiile:

$$(H^* - H)_T = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP,$$

$$(H^* - H)_T = RT - PV + \int_\infty^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV,$$

$$(S^* - S)_T = \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP,$$

Scanned with OKEN Scanner

$$(S^* - S)_T = \int_{\infty}^{V^*} R\,\mathrm{d}\ln V - \int_{\infty}^{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V,$$

$$(C_p^* - C_p)_T = \int_0^P T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \mathrm{d}P.$$

Printr-un asterisc s-a notat proprietatea de gaz ideal la aceleași T și P ca fluidul considerat. Să se stabilească expresiile celor trei deviații de mai sus, pentru un fluid care urmează ecuația de stare a lui Berthelot.

19. Utilizînd relațiile din problema 18 să se calculeze deviația de entalpie pentru CO_2 la 130°C și 200 atm pe baza *ecuației* Berthelot. Datele critice se iau din anexa I. Să se calculeze similar diferența între entalpia gazului real și a gazului ideal $(H - H^0)_T$ pentru CO_2 la 1 atm și 25°C (stare standard). Este necesară această corecție la starea standard?

20. Să se obțină relația de dependență a entalpiei de presiune, pentru un gaz ce se comportă conform *ecuației lui* Berthelot

$$H_2 - H_1 = \frac{9}{128}\frac{RT_{cr}}{P_{cr}}\left(1 - 18\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)(P_2 - P_1).$$

21. Cunoscînd expresia capacității calorice C_P pentru CO la presiunea de 1 atm în $\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

$$C_P = 6{,}76 + 0{,}606 \cdot 10^{-3} T + 0{,}13 \cdot 10^{-6} T^2, \quad [273 - 2\,000\ \mathrm{K}],$$

să se calculeze capacitatea calorică molară a CO la 100°C și presiunea de 50 atm, presupunînd o comportare a gazului conform *ecuației* Berthelot. Constantele critice ale CO sînt: $t_c = -140{,}2$°C și $P_c = 34{,}5$ atm.

22. Să se calculeze fugacitatea CO_2 la 50°C și 100 atm:

a) presupunînd o comportare a gazului conform *ecuației* van der Waals;

b) folosind diagrama generalizată a coeficientului de fugacitate. Folosiți anexele I și IV.

23. În tabelul ce urmează este dată compoziția unui amestec de gaze și constantele critice. Să se calculeze fugacitatea fiecărui component al amestecului la presiunea totală de 20,4 atm și temperatura de 310 K, folosind *regula* Lewis-Randall și diagrama generalizată a coeficientului de fugacitate (anexa IV).

Substanța	% *molare*	T_c, K	P_c, atm
CH_4	17	190,5	45,8
C_2H_6	35	305,5	48,8
C_3H_8	48	370	43,7

24. Să se calculeze fugacitatea izobutanului la 373,15 K și presiunea de 10, 25, 80 atm, cunoscînd următoarele date experimentale:

P, atm	1	3	5	10	15	20	25	30	40
V, cm³/mol	30 914	10 060	5 852	2 680	1 610	134	132	130	129

P, atm	50	60	80	90
V, cm³/mol	127	126	123	112

Scanned with OKEN Scanner

5

ECHILIBRE DE FAZE ÎN SISTEME CU UN SINGUR COMPONENT

5.1. *Urmărind dependența între punctul de topire al gheții, presiune și volum s-au obținut următoarele date: Tabelul* 5.1.
Pe baza acestor rezultate să se calculeze căldura de topire a gheții la —12°C.

Rezolvare

Conform *ecuației* Clausius-Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$.

Tabelul 5.1

P, atm	t, °C	ΔV, cm³ · kg⁻¹
1	0,0	— 90,6
590	— 5,0	—101,6
1 090	—10,0	—112,6
1 540	—15,0	—121,8
1 910	—20,0	—131,2

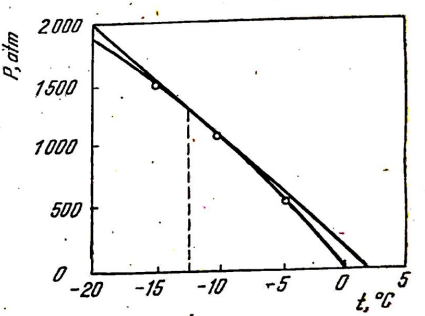


Fig. 5.1.

Raportul dP/dT se calculează grafic din figura 5.1 în care este reprezentată grafic curba $P = f(t)$. Panta curbei este:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-2\,000}{22} = -90{,}91 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Din datele prezentate în tabelul 5.1. prin interpolare se obține la $t = -12$°C, $\Delta V = -116{,}4$ cm³ · kg⁻¹. Înlocuind în *ecuația* Clausius-Clapeyron:

$$-90{,}91 = \frac{\Delta H_{top} \cdot 0{,}0413}{265 \cdot (-116{,}4) \cdot 10^{-3}}, \quad \Delta H_{top} = 66{,}936 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Observație. Raportul dP/dT prezintă valori negative pentru apă. Acest comportament este foarte rar întîlnit și nu se mai regăsește printre substanțele curente, decît la bismut, stibiu și fontă.

5.2. *Să se calculeze cu cît crește temperatura de fierbere a cadmiului cînd presiunea crește cu* 1 atm *și cu cît scade temperatura de solidificare dacă pre-*

Scanned with OKEN Scanner

siunea crește cu 50 atm. *Se cunosc următoarele date: masa atomică este egală cu* 112,41 $g \cdot mol^{-1}$, *densitatea metalului solid* 8,65 $g \cdot cm^{-3}$ *și densitatea metalului în stare lichidă,* 7,99 $g \cdot cm^{-3}$.

$$\Delta H_{vap} = 23\,900 \text{ cal} \cdot mol^{-1}, \text{ la } T_f = 1\,038 \text{ K},$$

$$\Delta H_{top} = 1\,530 \text{ cal} \cdot mol^{-1}, \text{ la } T_{top} = 594 \text{ K}.$$

Rezolvare

Se folosește *relația* Clausius-Clapeyron în forma aproximată:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Rezultă: $T_1 = 1\,104$ K și $\Delta T = 66$ K.

Volumul unui mol de Cd solid este egal cu

$$V_1 = \frac{112,41}{8,65} = 13 \text{ cm}^3 \cdot mol^{-1} = 0,013 \text{ l} \cdot mol^{-1}.$$

Volumul unui mol de Cd lichid este egal cu:

$$\frac{112,41}{7,99} = 14,05 \text{ cm}^3 \cdot mol^{-1}.$$

Atunci din relația:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{top}}{T \Delta V_{top}}, \quad \Delta T = 0,47 \text{ K}.$$

5.3. *Pentru un lichid omogen s-au determinat următoarele presiuni de vapori la diferite temperaturi:*

t, °C	70	110	170
P, mm Hg	13,6	73,7	479,7

Să se determine:

a) funcția $\lg P = f(T)$; *b) presiunea de vapori la* 0°C;

c) căldura de vaporizare; d) punctul de fierbere normal al lichidului.

Rezolvare

a) Reprezentînd datele de mai sus într-o diagramă $\lg P - \frac{1}{T}$ se obține o dreaptă, deci relația căutată e de forma: $\lg P = A + BT^{-1}$.
Introducînd două perechi de date se obține sistemul:

$$\begin{cases} 1,134 = A + 2,92 \cdot 10^{-3} B \\ 2,68 = A + 2,26 \cdot 10^{-3} B \end{cases}$$

din care rezultă: $A = 8,04$ și $B = -2\,370$.

Scanned with OKEN Scanner

Relația căutată este: $\lg P = 8{,}04 - \frac{2\,370}{T}$.

b) Presiunea de vapori la $T = 273$ K (0°C) este:

$$\lg P_{273} = 8{,}04 - \frac{2370}{273} = -0{,}629;\ P_{273} = 0{,}235 \text{ mm Hg}.$$

c) Căldura de vaporizare se calculează considerînd relațiile:

$$\frac{\mathrm{d}\lg P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{vap}}{2{,}303RT^2};\quad \frac{\mathrm{d}\lg P}{\mathrm{d}T} = \frac{2\,370}{T^2};$$

Deci: $\Delta H_{vap} = 4{,}576 \cdot 2\,370 = 10\,850 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

d) Punctul normal de fierbere se obține la $P = 760$ mm Hg. Deci: $T_f = 459$K.

5.4. *S-au determinat experimental următoarele date privind echilibrul lichid-vapori pentru sulf:*

t, °C	440	450	460
P, atm	0,935	1,08	1,245

Cunoscînd valoarea căldurii de vaporizare la 450°C, $\lambda_{vap} = 77 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$, *să se determine numărul de atomi,* n, *care formează în stare de vapori molecula de sulf,* S_n.

Rezolvare

Utilizînd *ecuația integrată* Clausius-Clapeyron (pentru ΔH_{vap} constant):

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

se obține: $\Delta H_{vap} = 14\,600 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masa molară rezultă:

$$M = \frac{\Delta H_{vap}}{\lambda_{vap}} = \frac{14\,600}{77} = 190 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Atunci:

$$n = \frac{M}{A_S} = \frac{190}{32} \approx 6.$$

În stare de vapori molecula de sulf corespunde formulei: S_6.

5.5. *Dependența presiunii de vapori a benzenului lichid respectiv, sol id de temperatură este dată de ecuațiile* Antoine:

$$\lg P\,(\text{mm Hg}) = 6{,}897 - \frac{1\,206{,}350}{t + 220{,}24};$$

$$\lg P\,(\text{mm Hg}) = 9{,}096 - \frac{1\,882}{t + 244}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze: a) punctul triplu; b) căldura molară de sublimare și căldura molară de topire la 0°C.

Rezolvare

a) *La punctul triplu cele trei faze coexistă în echilibru,* iar presiunea de vapori a lichidului și a solidului este aceeași. Se poate scrie deci:

$$6{,}897 - \frac{1\,206{,}350}{t + 220{,}24} = 9{,}096 - \frac{1\,882}{t + 244}; \quad t = 5{,}5°\text{C}.$$

$$\lg P = 6{,}897 - \frac{1\,206{,}350}{5{,}5 + 220{,}24}; \quad P = 35{,}73 \text{ mm Hg}.$$

b) *Conform ecuației* Clausius-Clapeyron

$$\frac{\mathrm{d}\lg P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{subl}}{2{,}303 RT^2} \text{ și } \frac{\mathrm{d}\lg P}{\mathrm{d}T} = \frac{1\,882}{(T - 29)^2}.$$

Prin compararea celor două relații: $\Delta H_{subl} = 10{,}78$ kcal · mol^{-1}.
Similar: $\Delta H_{vap} = 8{,}48$ kcal · mol^{-1}.
Deci: $\Delta H_{top} = 10{,}78 - 8{,}48 = 2{,}30$ kcal · mol^{-1}.

5.6. *Căldura de vaporizare a apei este* 10,7 kcal · mol^{-1} *la* 0°C *și* 10,3 kcal · mol^{-1} *la* 50°C. *Considerînd că există o dependență liniară între căldura de vaporizare și temperatura absolută, să se stabilească dependența presiunii de vapori de temperatură. La* 0°C *presiunea de vapori a apei este* 4,58 mm Hg.

Rezolvare

Căldura de vaporizare fiind dependentă liniar de temperatura absolută, se poate scrie: $\Delta H_{vap} = AT + B$.
Cele două constante, A și B, se pot determina din sistemul de ecuații:

$$\begin{cases} 10\,700 = 273\,A + B \\ 10\,300 = 323\,A + B \end{cases}$$

$$A = -8 \text{ și } B = 12\,884$$

Deci: $\Delta H_{vap} = -8T + 12\,884$ (cal · mol^{-1}).

Această funcție se introduce în *relația* Clausius-Clapeyron:

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}; \quad \frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{RT^2}(-8T + 12\,884).$$

Pentru obținerea funcției $P = P(T)$ se integrează această relație între limitele P_{273} și P și respectiv 273 și T.

$$\int_{P_{273}}^{P} \mathrm{d}\ln P = \frac{1}{R}\int_{273}^{T} \frac{-8T + 12\,884}{T^2}\,\mathrm{d}T.$$

Scanned with OKEN Scanner

După integrare și trecerea la logaritmi zecimali rezultă:

$$\lg P = 20{,}8 - 4{,}03 \lg T - \frac{2\,820}{T}, \quad (P \text{ în mm Hg}).$$

5.7. *Să se calculeze presiunea de vapori a apei la 0°C pe baza datelor prezentate în tabelul 5.2.*

Tabelul 5.2

Substanța	$(\Delta H^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}	S^0_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	C^0_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$H_2O(l)$	−68,317	16,716	18,016
$H_2O(v)$	−57,798	45,106	7,187 + 2,37 · 10^{-3} · T

Rezolvare

Echilibrul poate fi scris:

$$H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(v)$$

Presiunea de vapori rezultă din expresia:

$$\lg P_T = -\frac{\Delta G^0_T}{4{,}57\,T}.$$

Pentru calculul lui ΔG^0_T se folosește relația:

$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$ sau folosind mărimile standard:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^0_p \mathrm{d}T - T\left(\Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C^0_p}{T} \mathrm{d}T\right).$$

Pentru echilibrul de mai sus rezultă:

$$\Delta H^0_{298} = (\Delta H^0_{298})^f_{H_2O,v} - (\Delta H^0_{298})^f_{H_2O,l} = 10{,}52 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S^0_{298} = (S^0_{298})_{H_2O,v} - (S^0_{298})_{H_2O,l} = 28{,}39 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta C^0_p = 7{,}187 + 2{,}37 \cdot 10^{-3}\,T - 18{,}016 = -10{,}829 + 2{,}37 \cdot 10^{-3} T.$$

Înlocuind se obține pentru ΔG^0_{273} : 2 757 cal · mol^{-1}.
Presiunea de vapori rezultă:

$$\lg P_{273} = -\frac{\Delta G^0_{273}}{4{,}57 \cdot 273} = -\frac{2\,757{,}2}{4{,}57 \cdot 273}; \quad P_{273} = 4{,}48 \text{ mm Hg}.$$

Valoarea experimentală este 4,58 mm Hg.

5.8. *Presiunea de vapori a benzenului este dată ca o funcție de temperatură pe domeniul 280—377 K prin ecuația:*

$$\ln P \text{ (atm)} = -\frac{8\,026{,}29}{T} + 0{,}02393\,T - 20{,}29 \ln T + 133{,}313.$$

Scanned with OKEN Scanner

a) Să se stabilească ecuația dependenței căldurii de vaporizare de temperatură;

b) Să se calculeze căldura de vaporizare a benzenului la temperatura normală de fierbere (80,10°C).

Rezolvare

a) Transformînd ecuația dată în formă diferențială, se obține:

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{8\,026{,}29}{T^2} - 20{,}29\frac{1}{T} + 0{,}02393.$$

Prin comparare cu *ecuația* Clausius-Clapeyron:

$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2},$$

rezultă că dependența de temperatură a căldurii de vaporizare are forma: $\Delta H_{vap} = a + bT + cT^2$.

Deci:
$$\frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{a}{RT^2} + \frac{b}{RT} + \frac{c}{R}.$$

O comparație a coeficienților ecuațiilor analoage permite calcularea lui a, b și c: $a = 8\,026{,}29\ R$; $b = -20{,}29\ R$; $c = 0{,}02393\ R$.

Deci: $\Delta H_{vap} = 15\,948{,}2 - 40{,}32\ T + 0{,}0475\ T^2$.

b) La punctul normal de fierbere: $\Delta H_{vap} = 7{,}32\ \mathrm{kcal \cdot mol^{-1}}$.

5.9. *Presiunea de vapori a* Hg *este de* 197,3 mm Hg *la* 250°C *și de* 305,6 mm Hg la 310°C. *Să se calculeze căldura de vaporizare, considerînd valoarea acesteia constantă în intervalul de temperatură considerat. Cu ce eroare absolută se calculează căldura de vaporizare dacă precizia măsurării este*:

$$\Delta P = \pm 0{,}1 \text{ mm Hg} \quad \text{și} \quad \Delta T = \pm 0{,}2 \text{ K}.$$

Rezolvare

Utilizînd *relația* Clausius-Clapeyron integrată pentru ΔH_{vap} constant:

$$\Delta H_{vap} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot 4{,}573 \lg \frac{P_2}{P_1} = 14\,260 \ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}}.$$

Pentru calculul erorii, se diferențiază relația de mai sus, după cele patru variabile P_1, P_2, T_1 și T_2.

$$\mathrm{d}(\Delta H_{vap}) = \left[\frac{T_2^2}{(T_2 - T_1)^2} 4{,}573 \lg \frac{P_2}{P_1}\right] \mathrm{d}T_1 - \left[\frac{T_1^2}{(T_2 - T_1)^2} 4{,}573 \lg \frac{P_2}{P_1}\right] \mathrm{d}T_2,$$

$$- \left[\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} 1{,}987 \frac{1}{P_1}\right] \mathrm{d}P_1 + \left[\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} 1{,}987 \frac{1}{P_2}\right] \mathrm{d}P_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Diferențialele se înlocuiesc prin diferențe și deoarece $\Delta T_1 = \Delta T_2 = \pm\Delta T$ și $\Delta P_1 = \Delta P_2 = \pm\Delta P$ se poate scrie:

$$\Delta(\Delta H_{vap}) = \pm\left[\left(\frac{T_2^2 + T_1^2}{(T_2 - T_1)^2}\, 4{,}573 \lg\frac{P_2}{P_1}\right)\Delta T + \right.$$

$$\left. + \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\, 1{,}987\left(\frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2}\right)\Delta P\right],$$

sau după înlocuiri: $\Delta(\Delta H_{vap}) = \pm 312\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.10. *În tabelul* 5.3 *sînt prezentate valori ale presiunii de vapori a metanolului la diferite temperaturi. Folosind metoda celor mai mici pătrate, să se determine, constantele ecuației* Callingaert-Devis, *pentru metanol:*

$$\lg P = A - \frac{B}{t + 230}.$$

Rezolvare

Conform metodei celor mai mici pătrate, pentru o ecuație de forma $y = ax + b$ (vezi cap. 10):

$$a = \frac{\Sigma x_i^2 \, \Sigma y_i - \Sigma x_i \Sigma x_i y}{n\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2},$$

Tabelul 5.3

t, °C	P, mm Hg	t, °C	P, mm Hg
49,4	399,3	26,3	134,9
45,9	345,5	18,65	90,6
43,1	303,3	15,0	73,7
32,1	180,4	8,0	49,5

$$b = \frac{n\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{n\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}, \quad y_i = \lg P_i; \quad x_i = \frac{1}{t_i + 230}.$$

Valorile calculate pentru x_i și y_i sînt prezentate în tabelul 5.4.

$\Sigma y_i = 17{,}5269$; $\Sigma x_i y_i = 67{,}1299766 \cdot 10^{-3}$,

$\Sigma x_i = 30{,}8871 \cdot 10^{-3}$; $(\Sigma x_i)^2 = 954{,}01294641 \cdot 10^{-6}$;

$\Sigma x_i^2 = 119{,}62097261 \cdot 10^{-6}$; $n = 8$.

Ecuația Callingaert-Davis pentru metanol are forma:

$$\lg P = 7{,}8299 - \frac{1470{,}4}{t + 230}.$$

Scanned with OKEN Scanner

5.11. *Ciclopentanul are punctul normal de fierbere egal cu* 49,3°C, *dar la presiunea de* 100 mm Hg *acesta fierbe la* —1,3°C.

Punctul normal de fierbere al pentanului este 35,1°C. *Să se calculeze la ce temperatură trebuie să fiarbă pentanul la presiunea de* 100 mm *Hg şi presiunea de vapori a acestuia la* —50°C.

Tabelul 5.4

t, °C	P, mm Hg	y	$x \cdot 10^3$
49,4	399,3	2,6014	3,5791
45,9	345,5	2,5385	3,6245
43,1	303,3	2,4820	2,6617
32,1	180,4	2,2561	3,8153
26,3	134,9	2,1300	3,9016
18,65	90,6	2,9570	4,0217
15,0	73,7	1,8673	4,0816
8,0	49,5	1,6946	4,2016

Rezolvare

Conform regulii Ramsay-Young, raportul temperaturilor absolute de fierbere a două substanţe, la aceeaşi presiune, este constant:

$$\frac{T_a}{T_b} = \frac{T'_a}{T'_b} = const.$$

în care T_a, T_b sînt punctele de fierbere respectiv ale unei substanţe oarecare şi a substanţei de referinţă la o presiune dată.

T'_a, T'_b — punctele de fierbere ale aceloraşi substanţe la o presiune arbitrară.

Pentru ciclopentan şi pentan se poate scrie:

$$\frac{273,2 + 36,1}{273,2 + 49,3} = \frac{T'_a}{273,2 - 1,3}; \quad T'_a = 260,8; \; t'_a = -12,4°C.$$

În literatura de specialitate este dată valoarea $t = -12,6°C$.

Similar: $\frac{273,2 + 36,1}{273,2 + 49,3} = \frac{223,2}{T'_b}$; $T'_b = 232,8°K$; $t'_b = -40,4°C$

Tabelul 5.5

Substanţa	*Punctul normal de fierbere*, °C	*Punctul de fierbere la* $P = 100$ mm Hg, °C
Apă	100,0	51,6
Hexan	68,7	15,8
Heptan	98,4	41,8
Benzen	80,1	26,08
Toluen	110,62	51,94

În tabelele ce exprimă dependenţa presiunii de vapori a ciclopentanului de temperatură se găseşte că la $t = -40,4°C$, $P = 10$ mm Hg, care trebuie să fie aceeaşi cu presiunea de vapori a pentanului la —50°C.

Literatura prezintă valoarea $P = 9,9$ mm Hg pentru pentan.

5.12. *Să se construiască diagrama* Cox-Othmer *pe domeniul de presiuni* 10—1000 mm Hg *pentru hexan, heptan, benzen şi toluen, avînd apa ca substanţă de referinţă şi folosind datele din tabelul* 5.5.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Ecuația Clausius-Clapeyron pentru o substanță oarecare și o substanță de referință, pentru aceeași temperatură, se poate scrie sub forma:

$$\frac{d\lg P}{d\lg P'} = \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta H'_{vap}}.$$

Prin integrare se obține: $\lg P = \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta H'_{vap}} \lg P' + C.$

Funcțiile $\lg P = f(\lg P')$ reprezintă linii drepte, cu condiția ca raportul $\frac{\Delta H_{vap}}{\Delta H'_{vap}}$ să nu varieze cu temperatura. Această presupunere este satisfăcută pentru majoritatea substanțelor (cu excepția domeniului vecin punctului critic).

Diagrama se construiește astfel:

— pe axa absciselor se reprezintă logaritmic presiunea de vapori a substanței de referință (apa);

— pe axa ordonatelor se reprezintă logaritmic presiunea substanței ce se compară;

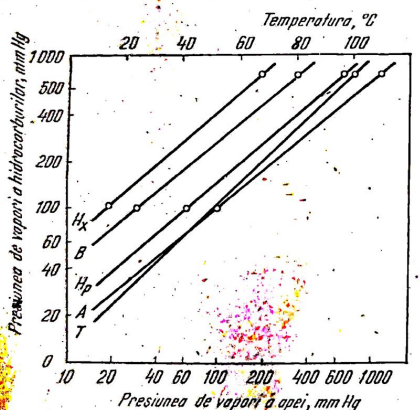


Fig. 5.2.

— temperatura de fierbere a substanței de referință se reprezintă pe axa absciselor la punctele corespunzătoare presiunii;

— dependența liniară a presiunii de vapori de temperatură pentru diferite substanțe, se obține prin unirea a două puncte cunoscute pentru fiecare substanță.

Cu datele din tabelul 5.7 s-a construit diagrama din figura 5.2.

Observație. Diagrama Cox-Othmer se poate folosi pentru calculul rapid al căldurii de vaporizare a substanțelor.

Liniile drepte din diagramă, folosind ca substanță de referință apa, satisfac și relația: $\lg P = A - \frac{B}{t + 230}$, care reprezintă *ecuația* Callingaert-Davis.

5.13. *Să se stabilească o relație de calcul a factorului acentric* ω *(introdus de* Pitzer *și* Curl*) pe baza datelor critice* (P_c, T_c) *și a constantelor ecuației lui* Antoine *pentru presiunea de vapori. Să se calculeze* ω *pentru n-butan știind că* $T_c = 425{,}2$ K, $P_c = 37{,}5$ atm, *iar constantele ecuației* Antoine $A = 6{,}8303$, $B = 945{,}9$, $C = 240$.

Rezolvare

Prin definiție factorul acentric ω este dat de expresia:

$$\omega = -1 - \lg\left(\frac{P}{P_c}\right)_{T_r = 0{,}7},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care $(P/P_c)_{T_r=0,7}$ reprezintă presiunea de vapori redusă la $T_r = 0,7$. *Ecuația lui* Antoine pentru presiunea de vapori este:

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C},$$

în care P este exprimat uzual în mm Hg, iar t în °C. Ecuația se aplică pe un interval mare de temperatură, dar nu este utilizabilă în punctul critic.

Înlocuind pentru t valoarea: $t = 0,7 \cdot T_c - 273$,

rezultă: $$\omega = -1 - A + \frac{B}{0,7\,T_c - 273 + C} + \lg P_c,$$

în care P_c trebuie exprimat în mm Hg. Pentru *n*-butan se obține după înlocuiri $\omega = 0,198$.

5.14. *Diagrama presiune-temperatură pentru carbon este dată în figura* 5.3 (1 bar = 0,987 atm). *Să se determine:*

a) Ce presiune este necesară pentru a transforma grafitul în diamant la 2 000 K?

b) La o temperatură și presiune dată, ce fază are densitatea mai mare: grafitul sau diamantul?

c) Dacă diagrama este corectă, la ce temperatură și presiune grafitul și carbonul topit au aceeași densitate?

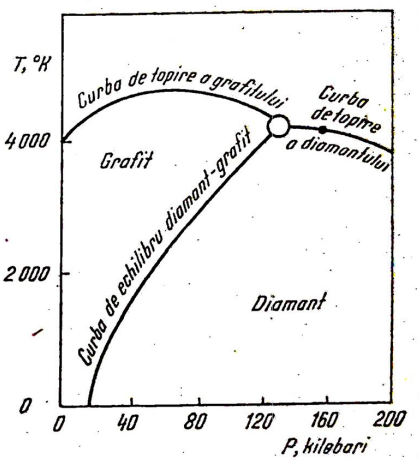


Fig. 5.3.

Rezolvare

a) Pe curba de echilibru diamant-grafit, la temperatura de 2 000 K *se citește presiunea necesară transformării*; $P = 60$ kilobari;

b) Pe curba de echilibru diamant-grafit: $dG_g = dG_d$; dar

$$dG = V\,dP - S\,dT.$$

Deci: $V_g\,dP - S_g\,dT = V_d\,dP - S_d\,dT$ și $\frac{dT}{dP} = \frac{V_d - V_g}{S_d - S_g}$.

Panta curbei, $\frac{dT}{dP}$, este pozitivă în diagramă.

Deoarece $(S_d - S_g) < 0$, rezultă $(V_d - V_g) < 0$ iar $\rho_d > \rho_g$.
Faza cu densitatea cea mai mare este diamantul.

c) În punctul în care grafitul și carbonul topit se presupune că au aceeași densitate, panta curbei de topire a grafitului este:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta H_{top}} = 0,$$

în care V_l și V_s sînt volumele fazei lichide, respectiv solide. Pe curbă, punctul pentru care $\frac{dT}{dP} = 0$ este punctul de maxim ale cărui coordonate sînt: $P = 70$ kilobari, $T = 4\,700$ K.

Scanned with OKEN Scanner

5.15. *Să se stabilească comparativ mărimea entropiilor specifice, S și a volumelor specifice, V, ale fazelor existente în punctul triplu 1-2-3, prezentat în figura 5.4.*

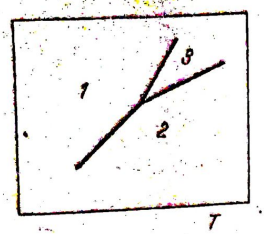


Fig. 5.4.

Rezolvare

Se folosește ecuația pentru echilibrul de fază sub forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Pentru fazele *1* și *2*, panta curbei de echilibru este pozitivă;

$$\frac{dP}{dT} > 0; \Delta S = S_2 - S_1 > 0; S_2 > S_1,$$

deci și $\Delta V > 0$; $V_2 - V_1 > 0$; $V_2 > V_1$.

Pentru fazele 2 și 3, în mod asemănător se deduce că: $S_2 > S_3$; $V_2 > V_3$ iar pentru fazele 3 și 1 $S_3 > S_1$ și $V_3 > V_1$. Prin corelarea relațiilor obținute:

$$S_2 > S_3 > S_1; \quad V_2 > V_3 > V_1.$$

5.16. *Pentru o substanță existentă în două forme solide Q și R, ca lichid și ca vapori, s-au determinat punctele triple prezentate în tabelul 5.6. Toate echilibrele sînt stabile.*

Tabelul 5.6

Temperatura, °C	Presiunea, atm	Fazele
20	1,0	Q, R, vapori
160	10	R, lichid, vapori
100	1 000	Q, R, lichid

Să se traseze diagrama de fază presiune-temperatură pentru această substanță și să se indice faza sau fazele existente în fiecare regiune. În cazurile echilibrelor între Q și R, R și lichid, Q și lichid, să se stabilească dacă există certitudinea, ce formă are densitatea cea mai mare, la aproximativ 100°C și 100 atm.

Rezolvare

Diagrama ce se obține este prezentată în figura 5.5.

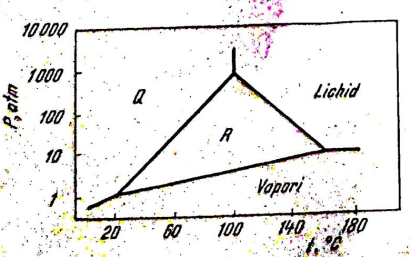


Fig. 5.5.

Creșterea presiunii la temperatura constantă favorizează formele mai dense. Deci: $\rho_Q > \rho_R$; $\rho_{lichid} > \rho_R$.

Nu se poate stabili precis relația între ρ_Q și ρ_{lichid}, deoarece nu se știe dacă panta liniei de echilibru Q-lichid este negativă sau pozitivă.

5.17. *Studiul apei la presiuni pînă la* 300 atm *a relevat existența următoarelor puncte triple* (Tab. 5.7), *la presiunea de* 1 660 atm, *gheața I și gheața II sînt în echilibru la* −60°C. *Gheața II este mai densă decît gheața* III, *care este mai densă decît apa lichidă.*

Scanned with OKEN Scanner

a) Să se traseze aproximativ diagrama de fază presiune-temperatură pe domeniul $-60° - 0°C$ *şi* $0-3\,000$ atm, *notînd fiecare secţiune şi arătînd clar panta fiecărei curbe. Să se omită curbele care nu se încadrează în scara aleasă pentru diagramă.*

Tabelul 5.7

Temperatura, °C	Presiunea, atm	Fazele
+ 0,008	$6{,}1 \cdot 10^{-3}$	vapori, lichid, gheaţă I
−22,0	2 450	gheaţă I, gheaţă III, lichid
−34,7	2 100	gheaţă I, gheaţă II, gheaţă III

b) În cazul echilibrelor: gheaţă I şi gheaţă II, gheaţă I şi gheaţă III, gheaţă II şi gheaţă III să se stabilească care formă prezintă o entalpie molară mai mare.

Rezolvare

a) Folosind datele din problemă se obţine diagrama din figura 5.6.

b) Faza care este favorizată de creşterea temperaturii la presiune constantă are o entalpie molară mai mare. Deci:

$$H_I > H_{II};\ H_I > H_{III};\ H_{III} > H_{II}.$$

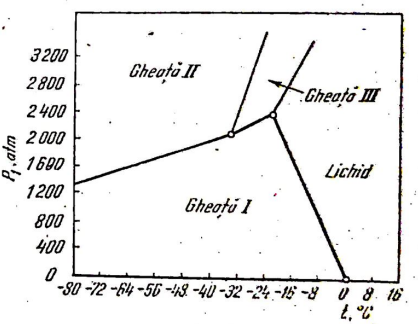


Fig. 5.6.

5.18. *Densităţile ortobarice ale bioxidului de carbon lichid şi gazos sînt date în funcţie de temperatură în tabelul* 5.8. *Temperatura critică a bioxidului de carbon este* 31,0°C. *Să se determine volumul critic al acestuia prin metoda numerică şi grafică. (Densităţile ortobarice sînt densităţile fazelor coexistente, măsurate la presiunea de echilibru).*

Tabelul 5.8

t, °C	Densitatea, g · cm⁻³	
	CO_2 (lichid)	CO_2 (gaz)
30,0	0,6110	0,3380
25,0	0,7165	0,2375
20,0	0,7784	0,1910
15,0	0,8236	0,1594
10,0	0,8626	0,1350
5,0	0,8966	0,1154
0,0	0,9273	0,0993
−5,0	0,9556	0,0854

Rezolvare

a) Conform legii Cailletet *şi* Mathias

$$\rho_t = \rho_0 + at,$$

în care: ρ_t este media aritmetică a densităţilor celor 2 faze la temperatura t; ρ_0, a — *constante.*

Folosind datele experimentale se obţin opt ecuaţii. Adunînd primele patru ecuaţii şi următoarele patru, se obţine un sistem de două ecuaţii din care

Scanned with OKEN Scanner

se determină a și ρ_0. Se obține:

$$\rho_t = 0{,}5133 - 0{,}001445\, t.$$

La temperatura critică: $\rho_c = 0{,}5133 - 0{,}001445 \cdot 31{,}0 = 0{,}4685\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Volumul critic al bioxidului de carbon este deci:

$$V_c = \frac{M}{\rho_c} = \frac{44}{0{,}4685} = 93{,}92\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

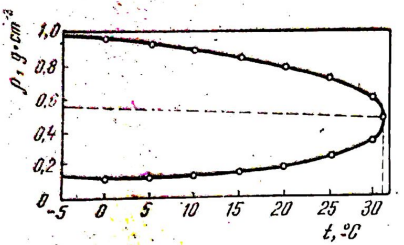


Fig. 5.7.

b) În figura 5.7 este reprezentată dependența dintre densitatea fazei gazoase și lichide și temperatură.

Punctele ce reprezintă media aritmetică a densităților celor două faze sînt unite printr-o linie punctată, pe care se poate citi ușor densitatea la temperatura critică $t_c = 31°C$.

$$\rho_0 = 0{,}465;\ V_c = \frac{44}{0{,}465} = 94{,}6\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Observație. Densitățile ortobarice a două faze se măsoară prin introducerea unei cantități oarecare de substanță într-un tub calibrat închis, încălzirea la diferite temperaturi și măsurarea volumelor celor două faze. Procedeul se repetă folosind diferite cantități de substanță. În acest fel se obțin ecuații de forma:

$$m = \rho_l v_l + \rho_g v_g.$$

Prin rezolvarea lor se obțin densitățile fazei lichide, ρ_l și a fazei gazoase, ρ_g. Metoda prezintă avantajul unor erori comparabile pentru ambele mărimi.

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2} = a + b\,(t_c - t).$$

PROBLEME PROPUSE

1. Să se calculeze variația $(\mathrm{d}P/\mathrm{d}T)$ pentru apă la temperatura de 100°C. Căldura de vaporizare a apei este egală cu 539,7 $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$, volumul molar al apei lichide este 18,78 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ și volumul molar al vaporilor, 30 199 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ la 100°C și 1 atm.

2. Presiunea vaporilor saturați de eter etilic la 0°C este 185 mm Hg, iar căldura latentă medie de vaporizare între 0 și 35°C este 92,5 $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$. Să se calculeze presiunea vaporilor saturați de eter la temperatura de 35°C.

3. La temperatura de 125,5°C azotatul de amoniu solid suferă o transformare alotropă la presiunea de 1 atm, iar la temperatura de 135°C se modifică la presiunea de 1 000 atm. Variația de volum ce însoțește transformarea este egală cu 0,0126 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Să se calculeze căldura molară de transformare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.9

Substanța	$SnBr_4(s)$		$SnBr_4(l)$	
t, °C	9,8	21,0	30,7	41,4
P, mm Hg	0,116	0,321	0,764	1,193

4. Presiunea de vapori a bromurii de staniu, solide și lichide la diferite temperaturi este dată în tabelul 5.9.
Să se calculeze: *a)* punctul triplu; *b)* entalpia molară de sublimare; *c)* entalpie molară de topire a bromurii de staniu.

5. Presiunea vaporilor saturați de 2,2-dimetilbutanol este dată de ecuația:

$$\lg P\,(\text{mm Hg}) = -\frac{4849{,}3}{T} - 14{,}701 \lg T + 53{,}1187.$$

Să se găsească o relație de dependență a căldurii latente de vaporizare de temperatură. Să se calculeze căldura de vaporizare la 25°C.

6. Fugacitatea apei în stare lichidă la 25°C este 0,0313 atm. Considerînd căldura latentă de vaporizare egală cu 10 450 cal·mol^{-1}, să se calculeze fugacitatea la 27°C.

7. La temperatura de 0°C, căldura latentă de topire a gheții este 80 cal·g^{-1} și căldura latentă de vaporizare a apei, 567 cal·g^{-1}. Să se calculeze: *a)* căldura latentă molară de sublimare a gheții la această temperatură; *b)* dacă punctul triplu al apei este la temperatura de 0,0098°C și presiunea de 4,6 mm Hg, să se determine variația presiunii de vapori cu temperatura (dP/dT) pentru gheață și pentru apa lichidă la această temperatură și să se compare cele două valori obținute.

8. În vecinătatea punctului triplu *1-2-3*, o substanță cu trei modificații alotrope *1*, *2* și *3* prezintă:

$$S_2 > S_3 > S_1 \text{ și } V_3 > V_1 > V_2.$$

Să se traseze diagrama de stare presiune-temperatură în jurul punctului triplu.

9. Să se arate pe baza semnului pantei, că într-o diagramă presiune-temperatură pentru un sistem cu un component există numai opt configurații posibile ale curbelor de echilibru a două faze în jurul punctului triplu.

10. O substanță există în stare de vapori, V, în stare lichidă L și ca trei modificații alotrope *1*, *2* și *3*. Știind că sistemul prezintă trei puncte triple arătate în figura 5.8, *1-2-V* *2-3-V*, *3-L-V*, să se completeze în mod logic diagrama de fază $P = f(T)$.

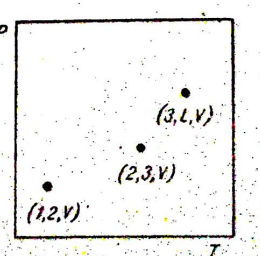


Fig. 5.8.

11. Temperatura normală de fierbere a alcoolului etilic este 78,3°C. Folosind *regula* Ramsay-Young, să se calculeze temperatura de fierbere la presiunea de 500 mm Hg, dacă temperatura de fierbere a apei la 500 mm Hg este 88,7°C.

Scanned with OKEN Scanner

12. Entropia molară standard a metilciclopentanului lichid este 59,25 cal·$\cdot$mol^{-1} K^{-1}. Cunoscînd dependența de temperatură a presiunii vaporilor substanței lichide în intervalul 213—398 K

$$\lg P = 6{,}86283 - \frac{1186{,}06}{T - 47{,}12}$$

să se calculeze entropia molară standard a metilciclopentanului gaz la 298,15 K în cazul în care se consideră:
a) comportare de gaz ideal;
b) comportare de gaz real conform *ecuației* B e r t h e l o t.
Parametrii critici sînt: $T_{cr} = 532{,}8\ K$, $P_{cr} = 37{,}4$ atm.

13. Să se calculeze entropia molară standard a ortoxilenului gaz, utilizînd *ecuația de stare* B e r t h e l o t. Se cunosc: entropia molară standard a ortoxilenului lichid 58,8 cal $\cdot$ mol^{-1}K^{-1}, presiunea vaporilor saturați de la 0 la 60°C

$$\lg P = -\frac{3327{,}16}{T} - 8{,}0 \log T + 31{,}7771$$

și parametrii critici: $T_{cr} = 632{,}2$ K, $P_{cr} = 36$ atm.

6

ECHILIBRE DE FAZE ÎN SISTEME CU MAI MULȚI COMPONENȚI. ACTIVITATE TERMODINAMICĂ

6.1. *Pentru o soluție reală binară, potențialele chimice ale celor doi componenți sînt funcții de trei variabile* $\mu_1 = \mu_1(T, P, X_1)$ *și* $\mu_2 = \mu_2(T, P, X_2)$. *Să se stabilească ecuațiile curbelor lichidului și vaporilor în echilibrul lichid-vapori cu miscibilitate totală în ambele faze. Similar, să se obțină ecuațiile solidului și lichidului în echilibre solid-lichid cu miscibilitate totală în cele două faze.*

Rezolvare

Diferențialele funcțiilor $\frac{\mu_1}{T}$ și $\frac{\mu_2}{T}$ sînt:

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu_1}{T}\right) = \left(\frac{\partial \frac{\mu_1}{T}}{\partial T}\right)_{P,X_1} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \frac{\mu_1}{T}}{\partial P}\right)_{T,X_1} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial \frac{\mu_1}{T}}{\partial X_1}\right)_{T,P} \mathrm{d}X_1,$$

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu_2}{T}\right) = \left(\frac{\partial \frac{\mu_2}{T}}{\partial T}\right)_{P,X_2} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \frac{\mu_2}{T}}{\partial P}\right)_{T,X_2} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial \frac{\mu_2}{T}}{\partial X_2}\right)_{T,P} \mathrm{d}X_2.$$

Considerînd expresiile pentru derivatele parțiale și ecuația potențialului chimic pentru componenții sistemului real,

$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i$, se obțin ecuațiile:

$$\mathrm{d}\frac{\mu_1}{T} = -\frac{H_1^0}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}V_1^0\,\mathrm{d}P + R\,\mathrm{d}\ln a_1,$$

$$\mathrm{d}\frac{\mu_2}{T} = -\frac{H_2^0}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}V_2^0\,\mathrm{d}P + R\,\mathrm{d}\ln a_2.$$

Condițiile de echilibru la T și P constante în sistemul bifazic lichid-vapori cu 2 componenți sînt:

$$\mu_1^V = \mu_1^L \qquad \text{și} \qquad \mu_2^V = \mu_2^L,$$

sau pentru deplasări pe curbele de echilibru:

$$\mathrm{d}\left(\frac{\mu_1^V}{T}\right) = \mathrm{d}\left(\frac{\mu_1^L}{T}\right) \text{ și } \mathrm{d}\left(\frac{\mu_2^V}{T}\right) = \mathrm{d}\left(\frac{\mu_2^L}{T}\right).$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind expresiile diferențialelor rezultă:

$$-\frac{H_1^{0V}}{T^2}\,dT+\frac{V_1^{0V}}{T}\,dP+R\,d\ln a_1^V=-\frac{H_1^{0L}}{T^2}\,dT+\frac{V_1^{0L}}{T}\,dP+R\,d\ln a_1^L,$$

$$-\frac{H_2^{0V}}{T^2}\,dT+\frac{V_2^{0V}}{T}\,dP+R\,d\ln a_2^V=-\frac{H_2^{0L}}{T^2}\,dT+\frac{V_2^{0L}}{T}\,dP+R\,d\ln a_2^L$$

sau după rearanjare:

$$d\ln\frac{a_1^V}{a_1^L}=\frac{H_1^{0V}-H_1^{0L}}{RT^2}\,dT-\frac{V_1^{0V}-V_1^{0L}}{T}\,dP=\frac{(\Delta H_{vap})_1}{RT}\,dT-\frac{(\Delta V_{vap})_1}{T}\,dP.$$

Deoarece $a_1^L=\gamma_1^L X_1$ și $a_1^V=\gamma_1^V Y_1$ se obține:

$$d\ln\frac{\gamma_1^V Y_1}{\gamma_1^L X_1}=\frac{(\Delta H_{vap})_1}{RT^2}\,dT-\frac{(\Delta V_{vap})_2}{T}\,dP,$$

și similar:

$$d\ln\frac{\gamma_2^V Y_2}{\gamma_1^L X_2}=\frac{(\Delta H_{vap})_2}{RT^2}\,dT-\frac{(\Delta V_{vap})_2}{T}\,dP.$$

Prin integrare (cu limitele referitoare la componentul pur și la amestec) se obține:

$$\ln\frac{\gamma_1^V Y_1}{\gamma_1^L X_1}=\int_{T_1^0}^{T}\frac{(\Delta H_{vap})_1}{RT^2}\,dT-\int_{P_1^0}^{P}\frac{(\Delta V_{vap})_1}{T}\,dP$$

și respectiv

$$\ln\frac{\gamma_2^V Y_2}{\gamma_2^L X_2}=\int_{T_2^0}^{T}\frac{(\Delta H_{vap})_2}{RT^2}\,dT-\int_{P_2^0}^{P}\frac{(\Delta V_{vap})_2}{T}\,dP.$$

Ecuațiile curbelor lichidului și valorilor se obțin la $P=constant$ sau la $T=constant$. În primul caz relațiile de mai sus sînt:

$$\ln\frac{\gamma_1^V Y_1}{\gamma_1^L X_1}=\int_{T_1^0}^{T}\frac{(\Delta H_{vap})_1}{RT^2}\,dT;\quad \ln\frac{\gamma_2^V Y_2}{\gamma_2^L X_2}=\int_{T_2^0}^{T}\frac{(\Delta H_{vap})_2}{RT^2}\,dT.$$

Temperaturile T_1^0 și T_2^0 sînt punctele de fierbere ale componenților puri.

Analog se pot obține ecuațiile corespunzătoare curbelor solidului și lichidului (indici S și L):

$$\ln\frac{\gamma_1^L X_1^L}{\gamma_2^S X_2^S}=\int_{T_1^0}^{T}\frac{(\Delta H_{top})_1}{RT^2}\,dT;$$

$$\ln\frac{\gamma_2^L X_2^L}{\gamma_2^S X_2^S}=\int_{T_2^0}^{T}\frac{(\Delta H_{top})_2}{RT^2}\,dT$$

în care T_1^0 și T_2^0 sînt temperaturile de topire ale componenților puri. Ultimele relații sînt ecuațiile Schröder-van Laar pentru sisteme reale solid-lichid.

Scanned with OKEN Scanner

62. *Presiunea de vapori a dietileterului la* 10°C *este* 291,8 mm Hg. *Prin dizolvarea a* 4,16 g *dintr-o substanță organică în* 80,7 g *dietileter, presiunea de vapori a acestuia coboară cu* 8,5 mm Hg. *Să se calculeze masa molară a substanței dizolvate.*

Rezolvare

Conform *legii lui* Raoult:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{sau} \quad n_1 \Delta P = n_2 (P_1^0 - \Delta P).$$

Exprimînd numărul de moli prin $n_i = g_i / M_i$, se obține:

$$\frac{g_1}{M_1} \Delta P = \frac{g_2}{M_2} (P_1^0 - \Delta P).$$

Rezultă: $M_2 = 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6.3. *Pentru identificarea unei substanțe necunoscute s-a efectuat o analiză a elementelor, iar într-un ebuliometru s-a determinat ridicarea punctului de fierbere a soluției ei în tetraclorura de carbon. Folosind datele din tabelul* 6.1 *să se determine masa molară a substanței și formula ei chimică.*

Tabelul 6.1

g_2, g	0,2500	0,5025	0,8750	1,4750	2,6750	3,2500
ΔT_c, K	0,055	0,109	0,188	0,316	0,545	0,650

Cantitatea de tetraclorură de carbon folosită este de 96,8 g, *iar constanta ebulioscopică pentru tetraclorura de carbon,* 5,03.

Rezultatul analizei elementelor este: 10,13% C și 89,87% Cl.

Rezolvare

Ecuația generală pentru echilibre lichid-vapori din problema 6.1 se transformă considerînd comportare ideală în faza lichidă:

$\gamma_1^L = 1$ și component (1) pur în faza de vapori ($a_1^V = \gamma_1^V \; Y_1 = 1$).

Atunci se obține:

$$\ln \frac{1}{X_1} = \int_{T_1^0}^{T} \frac{(\Delta H_{vap})_1}{RT} \, dT.$$

Integrînd pentru $(\Delta H_{vap})_1$ *constant:*

$$\ln (1 - X_2) = \frac{(\Delta H_{vap})_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru soluții foarte diluate se obține ecuația (deoarece $\ln (1 - X_2) \approx - X_2$ pentru $X_2 \ll 1$):

$$X_2 = \frac{(\Delta H_{vap})_1}{R}\left(\frac{T - T_1^0}{T T_1^0}\right) \approx \frac{(\Delta H_{vap})_1}{R}\,\frac{\Delta T_e}{(T_1^0)^2}$$

sau

$$\Delta T_e = \frac{R(T_1^0)^2}{(\Delta H_{vap})_1} X_2 = \frac{R(T_1^0)^2 M_1}{1\,000(\Delta H_{vap})_1} m = K_e m,$$

în care ΔT_e reprezintă ridicarea punctului de fierbere al soluției.

Din ecuația ebulioscopică limită obținută rezultă:

$$\Delta T_e = K_e \frac{1\,000\, g_2}{g_1 M_2} \quad \text{și} \quad M_2 = K_e \frac{1\,000\, g_2}{g_1 \Delta T_e}.$$

Rezultatele calculelor corespunzătoare datelor din tabelul 6.1 sînt: $M_2 = 238; 240; 242; 246; 255$ și 260 g · mol^{-1}.

Ecuația folosită este aplicabilă soluțiilor diluate. Valoarea reală a lui M_2 se poate afla prin extrapolarea la zero a curbei $M_2 = f(g_2)$ (fig. 6.1). Se citește $M_2 = 237$ g · mol^{-1}.

În acest caz numărul de atomi de Cl este:

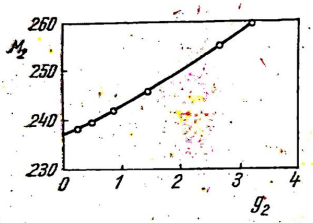


Fig. 6.1.

$$n_{Cl} = \frac{89{,}87}{100 \cdot 35{,}5} 237 = 6$$

și respectiv de atomi de C:

$$n_C = \frac{10{,}13}{100 \cdot 12} 237 = 2.$$

Este deci vorba de C_2Cl_6, hexacloretan.

6.4. *În tabelul* 6.2 *este dată coborîrea punctului de îngheţare al unei soluţii de acid acetic în benzen, funcţie de concentraţia soluţiei. Să se determine gradul de asociere al acidului acetic în benzen, dacă valoarea constantei crioscopice a benzenului este* 5,1 K · kg · mol^{-1}.

Tabelul 6.2

g_2, g/kg benzen	ΔT_c, K	g_2, g/kg benzen	ΔT_c, K
0,201	0,0156	14,250	0,6080
0,399	0,0277	30,570	1,2540
0,895	0,0539	61,440	2,4100
2,894	0,1472	97,560	3,6440
5,802	0,2530	148,860	5,2020

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Cu relația similară celei obținute pentru ebulioscopie (problema 6.3):

$$(M_2)_{exp} = K_c \frac{1\,000\, g_2}{g_1 \Delta T_c},$$

se determină masa molară experimentală $(M_2)_{exp}$, a acidului acetic în benzen, masa molară teoretică, $(M_2)_t$, fiind cunoscută.

Prin reprezentarea grafică a raportului $\frac{(M_2)_{exp}}{(M_2))_t}$, funcție de molalitate se obține o curbă specifică pentru substanțele asociate (fig. 6.2). Masa molară experimentală crește rapid la început cu creșterea molalității, datorită producerii de molecule asociate. Urmează o porțiune a curbei aproape liniară, în care masa molară experimentală variază foarte puțin cu concentrația. Pe această porțiune gradul de asociere nu variază. Din această cauză prin prelungirea ei pînă la intersecția cu axa ordonatelor, se obține valoarea gradului de asociere. Din figura 6.2 se citește $\frac{(M_2)_{exp}}{(M_2)_t} = 2$.

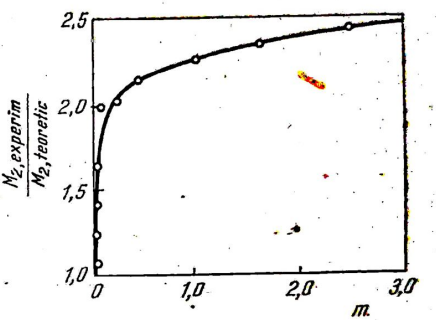


Fig. 6.2.

6.5. *Temperatura de înghețare a unei soluții* 0,01 *m de clorură de bariu este cu* 0,050 *grade mai joasă decît a apei pure. Să se calculeze presiunea de vapori a soluției la* 25°C, *dacă presiunea de vapori a apei pure este* 23,756 mm Hg. *Constanta crioscopică a apei este* 1,84 K · kg · mol^{-1}.

Rezolvare

Deoarece clorura de bariu disociază în apă, ecuația crioscopică limită și *legea lui* Raoult devin:

$$\Delta T_c = iK_c m \text{ și } \frac{\Delta P}{P_1^0} = i X_2,$$

în care i este *factorul lui* van't Hoff, factor de corecție pentru soluții de electroliți.

Din prima relație se calculează:

$$i = \frac{\Delta T_c}{K_c m} = \frac{0{,}050}{1{,}84 \cdot 0{,}01} = 2{,}7.$$

Înlocuind în relația a doua:

$$\Delta P = P_1^0 \cdot i \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 23{,}756 \cdot 2{,}7 \cdot \frac{0{,}01}{0{,}01 + 1000/18} = 0{,}0155 \text{ mm Hg}.$$

$$P_1 = 23{,}7560 - 0{,}0115 = 23{,}7445 \text{ mm Hg}.$$

Scanned with OKEN Scanner

6.6. *O substanță organică produce o scădere a punctului de congelare a camforului,* $\Delta T_c = 16{,}6$ K, *dacă se dizolvă* $g_2 = 0{,}026$ g *din aceasta, în* $g_1 = 0{,}48$ g *camfor. Constanta crioscopică este* $K_c = 40$ K · kg · mol^{-1}. *Să se calculeze masa molară a substanței,* M_2 *și erorile absolută și relativă care o afectează, știind că măsurătorile conțin următoarele erori absolute:*

$$\Delta(\Delta T_c) = \pm 0{,}02 \text{ K}; \quad \Delta K_c = \pm 0{,}1 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta g_1 = \pm 0{,}005 \text{ g și } \Delta g_2 = \pm 0{,}0002 \text{ g.}$$

Rezolvare

Conform relației crioscopice:

$$\Delta T_c = K_c \frac{g_2 \cdot 1\,000}{g_1 \cdot M_2}$$

se obține: $M_2 = 131$ g · mol^{-1}.

Pentru calculul erorilor se logaritmează relația de calcul:

$$\ln M_2 = \ln K_c + \ln g_2 + \ln 1\,000 - \ln \Delta T_c - \ln g_1.$$

Diferențiind relația după toate variabilele:

$$\frac{\mathrm{d}M_2}{M_2} = \frac{\mathrm{d}K_c}{K_c} + \frac{\mathrm{d}g_2}{g_2} - \frac{\mathrm{d}(\Delta T_c)}{\Delta T_c} - \frac{\mathrm{d}g_1}{g_1},$$

sau înlocuind prin diferențe:

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \pm\left(\frac{\Delta K_c}{K_c} + \frac{\Delta g_2}{g_2} + \frac{\Delta(\Delta T_c)}{\Delta T_c} + \frac{\Delta g_1}{g_1}\right),$$

rezultă:

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \pm\left(\frac{0{,}1}{40} + \frac{0{,}0002}{0{,}026} + \frac{0{,}02}{16{,}6} + \frac{0{,}005}{0{,}48}\right) = \pm 0{,}022.$$

Deci eroarea relativă este ±2,2%. Eroarea maximă absolută rezultă:

$$\Delta M_2 = \pm 0{,}022 \cdot M_2 = \pm 0{,}022 \cdot 131 = \pm 2{,}9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Calculul cu zecimale al masei molare este fără sens, dată fiind eroarea determinării.

6.7. *Folosind metoda osmometrică pentru determinarea masei molare a unei substanțe s-a găsit că aceasta este egală cu* 20 000 g · mol^{-1}. *Să se determine cantitatea de substanță dizolvată într-un litru de soluție care la* 25°C *prezintă o presiune osmotică de* 175 mm *coloană de apă.*

Rezolvare

Ecuația lui van't Hoff pentru presiunea osmotică (π) este:

$$\pi = CRT = \frac{n_2}{v} RT = \frac{g_2}{M_2 v} RT,$$

în care v este volumul soluției.

Scanned with OKEN Scanner

Transformînd presiunea din mm H_2O în atmosfere:

$$\pi = \frac{175}{13{,}59 \cdot 760} = 0{,}017 \text{ atm.}$$

$$g_2 = \frac{\pi M_2 v}{RT} = \frac{0{,}017 \cdot 20\,000 \cdot 1}{0{,}082 \cdot 298} = 13{,}914 \text{ g.}$$

6.8. *Căldura latentă de topire a p-dibrombenzenului la temperatura de topire* 86,9°C *este* 3 160 cal $\cdot$ mol^{-1}.

Să se calculeze solubilitatea p-dibrombenzenului în benzen la 30°C, *dacă ambele substanțe formează o soluție ideală.*

Rezolvare

În cazul unei soluții ideale, căldura de dizolvare este egală cu căldura de topire a componentului solid și activitatea componenților este egală cu fracția molară pe întreg domeniul de concentrații. Activitatea fazei solide este egală cu 1 (componenți puri). În acest caz relația generală din problema **6.1**, pentru echilibre solid-lichid devine:

$$\ln X_2 = \int_{T_2^0}^{T} \frac{(\Delta H_{top})_2}{RT^2} \, dT,$$

în care T_2^0 este temperatura de topire a substanței dizolvate pure.

Considerînd ΔH_{top} independent de temperatură se obține:

$$\lg X_2 = -\frac{(\Delta H_{top})_2}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0}\right)$$ și înlocuind rezultă: $X_2 = 0{,}436$.

6.9. *Solubilitatea oxigenului în apă este* 3,931 $\cdot 10^{-3}$ *în* 100 g *apă la* 25°C *și* 1 atm. *Să se exprime solubilitatea oxigenului în apă la temperatura dată, cu ajutorul coeficienților de absorbție* Bunsen *și* Ostwald. *Densitatea apei se consideră egală cu unitatea.*

Rezolvare

Coeficientul de absorbție Bunsen K_B, este volumul de gaz, adus în condiții normale, care este dizolvat la o anumită temperatură în unitatea de volum de solvent, la presiunea parțială de 1 atm:

$$K_B = \frac{v_0}{v_s P},$$

în care v_0 este volumul gazului în condiții normale; v_s — volumul solventului la T și P date, iar P — presiunea parțială a gazului.

Volumul de oxigen dizolvat în 100 g de apă la 25°C și la 1 atm este egal cu:

$$v = \frac{g\,RT}{MP} = \frac{3{,}931 \cdot 10^{-3} \cdot 82{,}06 \cdot 298}{32 \cdot 1} = 3{,}02 \text{ cm}^3.$$

Scanned with OKEN Scanner

În condiții normale ($T_0 = 273$ K și $P = 1$ atm) volumul de O_2 are valoarea

$$v_0 = \frac{v \cdot T_0}{T} = \frac{3{,}02 \cdot 273}{298} = 2{,}75 \text{ cm}^3.$$

Atunci:

$$K_B = \frac{2{,}75}{100 \cdot 1} = 0{,}0275.$$

Coeficientul Ostwald, K_O, este definit ca volumul de gaz, dizolvat de unitatea de volum de solvent la o presiune și temperatură dată:

$$K_O = \frac{v}{v_s},$$

în care: v este volumul de gaz dizolvat la t și P date, iar v_s este volumul solventului la t și P date.
Atunci:

$$K_O = \frac{3{,}02}{100} = 0{,}0302.$$

Sau știind că $v = \frac{P_0 T v_0}{T_0 P}$, pentru $P_0 = 1$ atm se poate scrie:

$$K_O = \frac{v}{v_S} = \frac{P_0 T v_0}{T_0 P v_s} = K_B \frac{T}{T_0} = 0{,}0275 \ \frac{298}{273} = 0{,}0302.$$

6.10. *Să se calculeze cantitatea de hidrogen, de oxid de carbon și de azot aflate în gazul de apă cu compoziția*: 45% H_2, 45% CO și 10% N_2 *care se dizolvă într-un metru cub de apă, dacă presiunea totală este de* 1 atm *și temperatura de* 20°C.

Constanta legii lui Henry, *în condițiile date. pentru* H_2, CO și N_2 *este egală respectiv cu* $6{,}83 \cdot 10^4$, $5{,}36 \cdot 10^4$ și $8{,}04 \cdot 10^4$.

Rezolvare

Relația dintre solubilitatea unui gaz într-un solvent lichid și presiunea gazului este exprimată de *legea lui* Henry. Conform acestei legi, concentrația X a unui gaz într-un solvent dat, la temperatură constantă, este proporțională cu presiunea P, a gazului aflat în echilibru cu soluția. Dacă în locul unui singur gaz este vorba de un amestec de gaze, solubilitatea fiecărui component, X_i, este proporțională cu presiunea sa parțială P_i.

$$X_i = \frac{P_i}{K_i^H} \text{ în care } K_i^H \text{ este } \textit{constanta lui} \text{ Henry.}$$

Deci: $X_{H_2} = 6{,}59 \cdot 10^{-6}$; $X_{CO} = 8{,}4 \cdot 10^{-6}$; $X_{N_2} = 1{,}24 \cdot 10^{-6}$.

Dar:

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{CO} + n_{N_2} + n_{H_2O}} \simeq \frac{g_{H_2}/M_{H_2}}{g_{H_2O}/M_{H_2O}},$$

Scanned with OKEN Scanner

deoarece $n_{H_2} + n_{CO} + n_{N_2} \ll n_{H_2O}$. Considerînd $\rho_{H_2O} = 1$,

$$g_{H_2} = \frac{X_{H_2} \cdot M_{H_2} \cdot g_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{6{,}59 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^6}{18} = 0{,}732 \text{ g.}$$

Şi similar: $g_{CO} = 13{,}06$ g; $g_{N_2} = 1{,}93$ g.

Observaţie. Legea lui Henry *se întîlneşte şi sub forma:* $X_i = K_i P_i$ *în care* $K_i = 1/K'_i$

6.11. *Constanta de distribuţie a* H_2O_2 *între* H_2O *şi alcool amilic este 7,01. O soluţie de 1,95 g* H_2O_2 *în 500 ml alcool amilic trebuie separată prin extragere cu apă. Cîte grame de* H_2O *rămîn în soluţia de alcool amilic dacă:*

a) extracţia se face o dată cu 100 ml H_2O;

b) extracţia se face în 5 etape fiecare cu 20 ml H_2O.

Rezolvare

a) După extracţie se găsesc în alcool amilic g grame, iar în H_2O $(1{,}95-g)$ grame H_2O_2.

Concentraţiile corespunzătoare de H_2O_2 în cei doi solvenţi vor fi în grame·l^{-1}:

$$C_{Al} = \frac{g}{0{,}5} \text{ şi } C_{H_2O} = \frac{1{,}95 - g}{0{,}1}$$

Conform legii de distribuţie: $K = \dfrac{C_{H_2O}}{C_{Al}}$

şi înlocuind:

$$\frac{(1{,}95 - g) \cdot 0{,}5}{0{,}1g} = 7{,}01.$$

Rezultă: $g = 0{,}81$ grame H_2O_2 rămase în alcool.

b) După prima extracţie rămîn g_1 grame H_2O_2 în alcool şi deci:

$$C_{Al} = \frac{g_1}{0{,}5}; \quad C_{H_2O} = \frac{1{,}95 - g_1}{0{,}02}.$$

Înlocuind în legea de distribuţie:

$$7{,}01 = \frac{(1{,}95 - g_1) \cdot 0{,}5}{0{,}02\ g_1},$$

rezultă:

$$g_1 = \frac{1{,}95 \cdot 0{,}5}{7{,}01 \cdot 0{,}02 + 0{,}5}.$$

După a doua extracţie rămîn g_2 grame H_2O_2 în alcool şi trec $(g_1 - g_2)$ grame H_2O_2 în apă. Conform legii de distribuţie:

$$7{,}01 = \frac{(g_1 - g_2)0{,}5}{0{,}02 g_2} \text{ şi } g_2 = \frac{0{,}5\ g_1}{7{,}01 \cdot 0{,}02 + 0{,}5}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind pe g_1 găsit anterior:

$$g_2 = \left(\frac{0{,}5}{7{,}01 \cdot 0{,}02 + 0{,}5}\right)^2 \cdot 1{,}95.$$

Pentru fiecare extracție obținem o expresie similară, numai puterea se mărește cu 1.

După a 5-a extracție rezultă:

$$g_5 = \left(\frac{0{,}5}{7{,}01 \cdot 0{,}02 + 0{,}5}\right)^5 \cdot 1{,}95 = 0{,}57 \text{ grame.}$$

După a 5-a extracție au rămas în alcool doar 0,57 grame H_2O_2. Este deci avantajos să se extragă în mai multe etape cu cantități mai mici de solvent.

6.12. *În procesul de obținere al chinolinei, aceasta este separată din amestecul de reacție prin antrenare cu vapori de apă. Să se calculeze la ce temperatură fierbe amestecul de apă și chinolină, la presiunea de* 740 mm Hg. *Să se stabilească cantitatea maximă de chinolină care poate fi antrenată de* 1 000 g *de apă la această presiune.*

Variația presiunii de vapori a apei (1) *și chinolinei* (2) *cu temperatura este dată în tabelul* 6.3.

Tabelul 6.3

t,°C	98,0	98,5	99,0	99,5	100,0
P_1^0, mm Hg	707,27	720,15	733,24	746,52	760,00
P_2^0, mm Hg	7,62	7,80	7,97	8,15	8,37

Rezolvare

Presiunile parțiale ale componenților nemiscibili sînt egale cu presiunile vaporilor saturați ai constituenților puri.

Presiunea totală, P, este egală cu suma presiunilor parțiale:

$$P = P_1^0 + P_2^0.$$

În tabelul 6.4 este dată presiunea totală funcție de temperatură.

Tabelul 6.4

t, °C	98,0	98,5	99,0	99,5	100,0
P, mm Hg	714,89	727,95	741,21	754,67	768,35

Folosind datele din tabelul 6.4 se obține prin interpolare la $P = 740$ mm Hg, $t = 98{,}96$°C. La această temperatură: $P_2^0 = 7{,}96$ mm Hg și $P_1 = P - P_2^0 = 740 - 7{,}96 = 732{,}04$ mm Hg.

Scanned with OKEN Scanner

Compoziția vaporilor este dată de relația:

$$Y_1/Y_2 = P_1^0/P_2^0$$

respectiv

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \quad \text{sau} \quad \frac{g_1}{g_2} = \frac{M_1 P_1^0}{M_2 P_2^0}.$$

$$g_2 = \frac{M_2 P_2^0 g_1}{M_1 P_1^0} = \frac{129 \cdot 7{,}96 \cdot 1\,000}{18 \cdot 732{,}04} = 77{,}9 \text{ g.}$$

Observație. Valoarea mare a raportului presiunilor de vapori (P_1^0/P_2^0) este parțial compensată de valoarea mică a raportului maselor molare (M_1/M_2) ceea ce conduce la un randament satisfăcător al procedeului.

Calculele privitoare la cantitatea de substanță antrenată reprezintă valoarea maximă atinsă la echilibru. În condiții de echilibru, eficiența la antrenarea cu vapori de apă este egală cu unitatea. Practic se ating însă valori cuprinse între 0,5 și 0,95. Cu cît contactul între cele două faze este mai bun (de exemplu, o coloană înaltă de lichid în care sînt barbotați vapori de apă în bule cît mai mici), cu atît randamentul procesului este mai mare.

6.13. *Presiunile de vapori ale benzenului* (1) *și toluenului* (2) *la temperatura de* 92°C *sînt* $P_1^0 = 1\,078$ *și* $P_2^0 = 432$ mm Hg.

Să se calculeze dependența presiunii totale în sistem, de compoziția fazei lichide, $P(X_1)$, *respectiv de compoziția fazei de vapori,* $P(Y_1)$. *Să se reprezinte rezultatele într-o diagramă* $P - X_1, Y_1$.

Rezolvare

O relație între compoziția de echilibru a fazei de vapori și a fazei lichide în sisteme ideale se poate deduce folosind *legile lui* Raoult și Dalton:

$$P_i = P_i^0 X_i \text{ și } P_i = Y_i P.$$

Combinînd cele două relații se obține pentru un sistem binar:

$$Y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{X_1 P_1^0}{P} \text{ și } Y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{X_2 P_2^0}{P}.$$

Cu aceste ultime două relații se pot calcula compozițiile corespunzătoare ale fazei de vapori pentru diferite valori ale lui X_1 alese arbitrar.

Cu *relația lui* Raoult se pot calcula pentru aceleași valori X_1, presiunile parțiale ale componenților.

Rezultatele calculelor sînt date în tabelul 6,5, iar reprezentările funcțiilor $P(X_1)$ și $P(Y_1)$ în figura 6.3.

Tabelul 6.5

X_1	X_2	P_1 mm Hg	P_2 mm Hg	P mm Hg	Y_1	Y_2
0,0	1,0	—	432	432	0	1
0,1	0,9	108	389	497	0,217	0,783
0,2	0,8	216	346	561	0,385	0,615
0,3	0,7	323	302	625	0,519	0,481
0,4	0,6	431	259	690	0,625	0,375
0,5	0,5	539	216	755	0,714	0,286
0,6	0,4	647	173	820	0,789	0,211
0,7	0,3	755	130	885	0,853	0,147
0,8	0,2	862	86	948	0,909	0,091
0,9	0,1	970	43	1 013	0,958	0,042
1,0	0,0	1 078	—	1 078	1	0

Scanned with OKEN Scanner

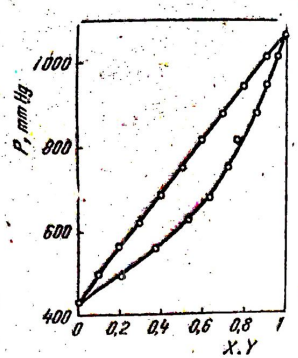


Fig. 6.3.

Ecuaţiile celor două funcţii sînt:

$$P = X_1P_1^0 + X_2P_2^0 = X_1P_1^0 + (1 - X_1)\,P_2^0 = \\ = P_2^0 + X_1\,(P_1^0 - P_2^0)$$

şi

$$P = \frac{X_1}{Y_1}\,P_1^0 = \frac{P_1^0}{Y_1} \cdot \frac{P - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0}$$

sau

$$P = \frac{P_1^0\,P_2^0}{(1 - Y_1)\,P_1^0 + Y_1P_2^0}.$$

6.14. *Se consideră un sistem ideal compus din etilbenzen* (1) *şi stiren* (2). *Pentru dependenţa presiunii de vapori de temperatură s-au stabilit următoarele relaţii empirice* (Antoine):

$$\lg P_1^0 = 6{,}9537 - \frac{1421{,}9}{212{,}9 + t}; \quad \lg P_2^0 = 7{,}2788 - \frac{1649{,}6}{230 + t},$$

în care presiunile sînt exprimate în mm Hg, *iar t* în °C.

Să se traseze diagrama t-X$_1$, *Y*$_1$ *pentru o presiune totală de* 50 mm Hg.

Rezolvare

Pentru început trebuie determinată dependenţa punctului de fierbere de compoziţia fazei lichide. Pentru aceasta se calculează punctele de fierbere ale componenţilor puri. În intervalul celor două temperaturi de fierbere se aleg valori arbitrare de temperaturi, pentru care se calculează presiunile de vapori ale constituenţilor puri. La aceste temperaturi compoziţia fazei lichide la echilibru se obţine astfel:

$$P = P_1 + P_2 = X_1P_1^0 + X_2P_2^0 = X_1P_1^0 + (1 - X_1)P_2^0.$$

Atunci:

$$X_1 = \frac{P - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0}.$$

Compoziţia fazei de vapori la echilibru este dată de relaţia:

$$Y_1 = P_1^0X_1/P.$$

La $P = 50$ mm Hg temperaturile de fierbere ale compuşilor puri se obţin din relaţiile:

$$\lg 50 = 6{,}9573 - \frac{1421{,}9}{212{,}3 + t}; \quad t = 65{,}6°C,$$

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

și

$$\lg 50 = 7{,}2788 - \frac{1649{,}6}{230 + t}; \quad t = 57{,}7°C.$$

Alegînd valori ale temperaturii în acest interval rezultă, de exemplu, pentru 64°C:

$$\lg P_1^0 = 6{,}9537 - \frac{1421{,}9}{212{,}3 + 64} = 65{,}9 \text{ mm Hg},$$

$$\lg P_2^0 = 7{,}2788 - \frac{1649{,}6}{230 + 64} = 44{,}6 \text{ mm Hg}.$$

Atunci: $X_1 = 0{,}176$ și $Y_1 = 0{,}232$.

Procedînd analog se obțin datele din tabelul 6.6 reprezentate în figura 6.4.

Tabelul 6.6

t, °C	P_1^0	P_2^0	X_1	X_2	Y_1	Y_2
65,6	—	50,0	0,000	1,000	0,000	1,000
64,0	65,9	46,6	0,176	0,824	0,232	0,768
63,0	63,1	44,5	0,296	0,704	0,374	0,626
62,0	60,4	42,6	0,415	0,585	0,501	0,499
60,5	56,6	39,8	0,607	0,393	0,686	0,314
59,5	54,2	38,1	0,739	0,261	0,801	0,199
58,8	52,5	36,9	0,840	0,160	0,882	0,118
58,3	51,4	36,1	0,908	0,092	0,933	0,067
57,7	50,0	—	1,000	0,000	1,000	0,000

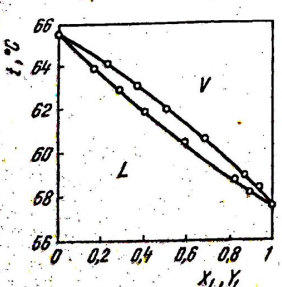


Fig. 6.4.

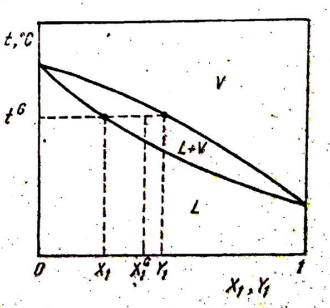


Fig. 6.5.

6.15. *În figura* 6.5 *este prezentată diagrama de fierbere la presiune constantă pentru un sistem binar* $(t - X_1, Y_1)$ *cu miscibilitate totală în ambele faze. Un amestec de compoziție globală* X_1^0 *aflat la temperatura* t^0 *este de fapt un sistem*

bifazic (lichid și vapori), compozițiile fazelor fiind X_1 *și respectiv* Y_1. *Să se calculeze cantitățile celor două faze (numărul de moli* n^L *și* n^V). *Cantitatea totală a sistemului este cunoscută* (n^G moli).

Aplicație numerică: $X_1 = 0{,}3$, $Y_1 = 0{,}7$, $X^G = 0{,}4$ *și* $n^G = 100$ moli.

Rezolvare

Pentru a determina masele celor două faze n^L și n^V, trebuie găsită o relație între acestea și fracțiile X_1, Y_1 și X_1^G.

Pentru X_1^G se poate scrie:

$$X_1^G = \frac{n_1^L + n_1^V}{n_1^L + n_2^L + n_1^V + n_2^V} = \frac{n_1^L + n_1^V}{n^L + n^V},$$

iar pentru celelalte fracții molare:

$$X_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} = \frac{n_1^L}{n^L}; \quad Y_1 = \frac{n_1^V}{n_1^V + n_2^V} = \frac{n_1^V}{n^V}.$$

Prima relație se poate transforma astfel:

$$X_1^G = \frac{\frac{n_1^L}{n^L} \cdot n^L + \frac{n_1^V}{n^V} n^V}{n^L + n^V} = \frac{X_1 n^L + Y_1 n^V}{n^L + n^V}.$$

Rezultă după împărțire cu n^V și rearanjare:

$$\frac{n^L}{n^V} = \frac{Y_1 - X_1^G}{X_1^G - X_1}.$$

Această relație constituie regula pîrghiei sau a segmentelor inverse. Utilizînd și relația $n^G = n^L + n^V$, se pot calcula cele două mase ale fazelor în echilibru. Înlocuind datele se obțin ecuațiile:

$$\frac{n^L}{n^V} = \frac{0{,}7 - 0{,}4}{0{,}4 - 0{,}3} = \frac{0{,}3}{0{,}1} = 3; \quad n^L + n^V = n^G = 100.$$

Rezultă: $n^L = 75$ moli și $n^V = 25$ moli.

6.16. *La o temperatură oarecare, presiunile de vapori ale substanțelor pure A și B sînt* 550, *respectiv* 250 mm Hg. *Folosind metoda grafică, să se calculeze:*

a) presiunea de vapori totală deasupra soluției ce conține 40% (*molare*) *de B;*

b) presiunea parțială a lui B în fază de vapori în echilibru cu soluția de compoziție 85% *B;*

c) compoziția soluției cu o presiune de vapori totală de 400 mm Hg. *Se presupune comportare ideală în ambele faze.*

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Cu datele problemei se poate trasa diagrama din figura 6.6 considerînd relaţiile:

$$P_A = X_A P_A^0 \text{ (dreapta 2)};$$

$$P_B = X_B P_B^0 \text{ (dreapta 3)};$$

$$P = P_A + P_B = X_A P_A^0 + (1 - X_A) P_B^0 \text{ (dreapta 1)}.$$

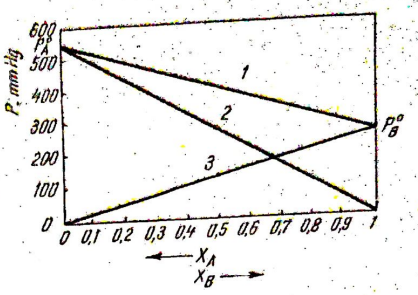


Fig. 6.6.

a) Pe dreapta 1 se găseşte presiunea de vapori totală a soluţiei de compoziţie $X_B = 0{,}40$, $P = 430$ mm Hg.

b) Pe dreapta 3 se găseşte presiunea parţială a lui B în faza de vapori în echilibru cu soluţia de compoziţie $X_B = 0{,}85$, $P_B = 200$ mm Hg (similar pe dreapta 2 se poate afla P_A).

c) Folosind dreapta 1 se obţine compoziţia soluţiei la o presiune totală de 400 mm Hg, $X_B = 0{,}51$.

6.17. *Să se determine numărul de talere teoretice într-o coloană de rectificare pentru amestecul acetonă* (1) *— alcool etilic* (2) *la presiune totală* $P = 760$ mm Hg.

Coloana este alimentată cu un amestec echimolar de acetonă şi alcool, iar la ultimul taler compoziţia fazei de vapori este 94% molare acetonă. (În tabelul 6.7 se dau compoziţiile fazelor la diferite temperaturi).

Tabelul 6.7

t, °C	78,3	75,4	73,0	71,0	69,0	67,3	65,9	64,7
X_1	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
Y_1	0	0,155	0,262	0,348	0,417	0,478	0,524	0,566
t, °C	63,6	61,8	60,4	59,1	58,0	57,0	56,1	
X_1	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	
Y_1	0,605	0,674	0,739	0,802	0,865	0,929	1,00	

Rezolvare

Numărul teoretic de talere de distilare necesar pentru a obţine un amestec de compoziţie dată se poate afla grafic din diagrama Y-X. Diagrama Y-X pentru sistemul acetonă-alcool etilic este dată în figura 6.7. S-au folosit datele din tabelul 6.7. Fiecare treaptă trasată în unghi drept între curba de echilibru şi diagonală corespunde unui taler teoretic.

În cazul de faţă sînt necesare 5 trepte, deci sînt 5 talere teoretice.

Observaţie. În practică numărul de talere se măreşte faţă de cel teoretic din motive legate de neatingerea stării de echilibru.

În cazul în care coloana nu are un raport infinit de reflux, deci o parte din distilat este înlăturată, metoda de calcul va fi diferită.

Scanned with OKEN Scanner

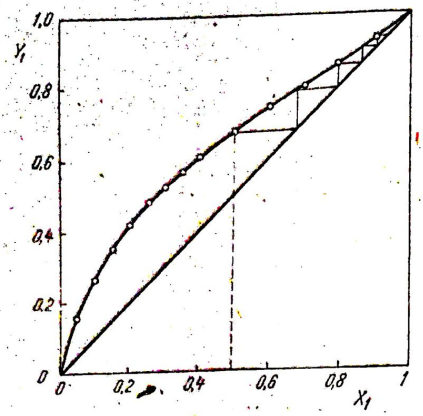


Fig. 6.7.

6.18. *Să se arate că pentru o soluție binară există relația (ecuația* Duhem-Margules*):*

$$\left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial \ln X_1}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln X_2}\right)_{T,P}.$$

Rezolvare

Utilizînd *ecuația* Gibbs-Duhem la T și P constante: $X_1 \, d\mu_1 = -X_2 \, d\mu_2$ și $X_1 + X_2 = 1$, se poate scrie:

$$X_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} = -X_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial X_1}\right)_{T,P} = X_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial X_2}\right)_{T,P}.$$

Din relația potențialului chimic $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} = RT\left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial X_1}\right)_{T,P}; \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial X_2}\right)_{T,P} = RT\left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial X_2}\right)_{T,P},$$

rezultă:

$$X_1\left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} = X_2\left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial X_2}\right)_{T,P} \quad \text{sau} \quad \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial \ln X_1}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln X_2}\right)_{T,P}.$$

Ecuația Duhem-Margules are și forma:

$$\frac{X_1}{P_1}\left(\frac{\partial P_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} = \frac{X_2}{P_2}\left(\frac{\partial P_2}{\partial X_2}\right)_{T,P}.$$

Ecuația se aplică atît soluțiilor ideale cît și reale, limitarea se referă la idealitatea fazei de vapori, dar poate fi înlăturată prin utilizarea fugacităților.

Ecuația devine în acest caz: $\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial X_2}\right)_{T,P}$.

Diferitele forme ale ecuației Duhem-Margules se utilizează pentru verificarea consistenței datelor experimentale.

6.19. *În tabelul* 6.8 *sînt date valorile presiunilor de vapori ale toluenului* (1) *și acidului acetic* (2) *pentru diferite soluții ale acestora în funcție de fracția molară a toluenului* (X_1) *la temperatura* 69,94°C.

a) Să se reprezinte grafic presiunile de vapori ale componenților și presiunea totală în funcție de fracțiile molare, $P_1(X_1)$, $P_2(X_2)$ *și* $P(X_1)$.

b) Pe același grafic să se reprezinte dreptele Raoult *pentru cei doi componenți. Pentru acid acetic să se traseze dreapta* Henry *și să se estimeze valoarea constantei lui* Henry.

c) Să se determine valoarea constantei lui Henry *pentru acid acetic prin extrapolarea dependenței* $P_2/X_2 - X_2$ *la diluție infinită* ($X_2 \to 0$).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.8

X_1	0	0,125	0,231	0,3121	0,4019	0,486	0,5349	0,5912
P_1, mmHg	0	54,8	84,8	101,9	117,8	130,7	137,6	145,2
P_2, mmHg	136	120,5	110,8	103	95,7	88,2	83,7	78,2

0,622	0,7597	0,8289	0,9053	0,9565	1
155,7	167,3	176,2	186,1	193,5	202
69,3	57,8	46,5	30,5	17,2	0

d) Să se calculeze activităţile şi coeficienţii de activitate ai toluenului şi acidului acetic utilizînd componenţii puri drept stare standard.

e) Să se calculeze activităţile şi coeficienţii de activitate ai acidului acetic pe baza constantei lui Henry *(diluţia infinită drept stare standard).*

f) Să se reprezinte grafic activităţile calculate în funcţia de fracţie molară a toluenului.

Rezolvare

a) Valorile presiunii totale P s-au calculat cu *legea lui* Dalton $P = P_1 + P_2$. Valorile sînt date în tabelul 6.9. Reprezentarea grafică a funcţiilor $P_1(X_1)$, $P_2(X_1)$ şi (PX_1) este redată în figura 6.8.

b) Dreptele din aceeaşi figură reprezintă comportarea ideală conform *legii lui* Raoult, respectiv $P_1 = X_1P_1^0$ şi $P_2 = X_2P_2^0$.

Valorile presiunilor de vapori ale componenţilor puri sînt conform datelor: $P_1^0 = 202$ mm Hg şi $P_2^0 = 136$ mm Hg.

Sistemul prezintă abateri pozitive de la comportarea ideală.

Dreapta Henry pentru acid acetic, de ecuaţie $P_2 = X_2K_2^H$ se obţine ducînd tangenta la curba $P_2(X_2)$, în punctul $X_2 \to 0$. Intersecţia *dreptei* Henry cu ordonata la $X_2 = 1$, dă o valoare $K_2^H \approx 440$ mm Hg.

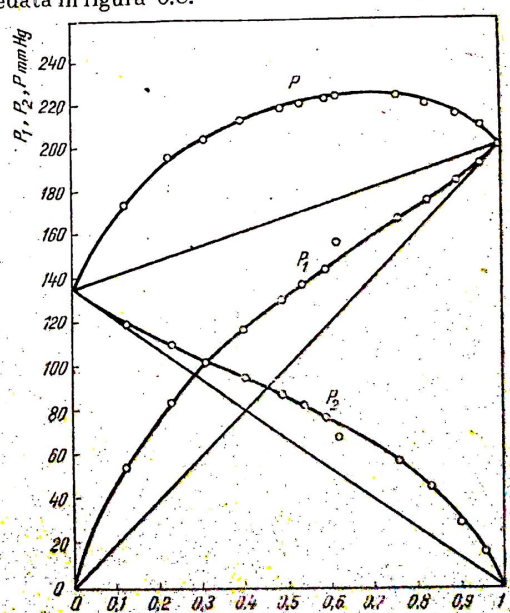


Fig. 6.8.

c) *O valoare mai precisă a constantei* Henry se obține din reprezentarea raportului P_2/X_2 funcție de X_2 și extrapolarea la $X_2 \to 0$. În figura 6.9 este dată reprezentarea din care rezultă $K_2^H = 450$ mm Hg.

d) *Activitățile și coeficienții de activitate* utilizînd componenții puri drept stare standard s-au calculat cu relațiile:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad \text{și} \quad \gamma_i = \frac{a_i}{X_i} = \frac{P_i}{X_i P_i^0}.$$

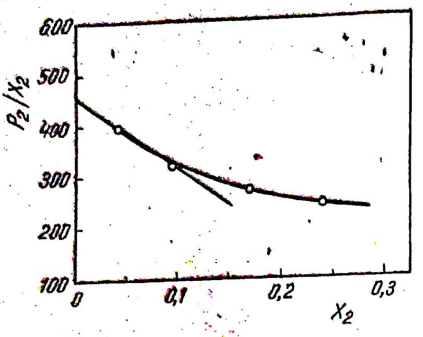


Fig. 6.9.

Rezultatele calculului sînt redate în tabelul 6.9.

e) *Pentru a calcula activitatea și coeficientul de activitate* pentru acid acetic referitoare la starea standard diluția infinită, s-a utilizat *constanta* lui Henry $K_2^H = 450$ mm Hg și relațiile:

$$a_2^\infty = \frac{P_2}{K_2^H} \text{ și } \gamma_2^\infty = \frac{a_2^\infty}{X_2} = \frac{P_2}{X_2 K_2^H}$$

Rezultatele sînt redate în tabelul 6.9.

f) *Funcțiile* $a_1(X_1)$, $a_2(X_1)$ și $a_\infty^2(X_1)$ *sînt prezentate* în figura 6.10. Dreptele din aceeași figură reprezintă comportarea ideală.

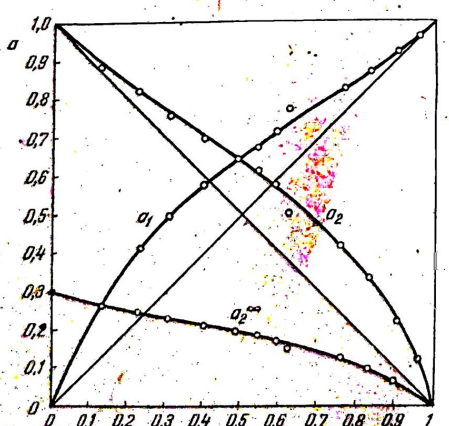


Fig. 6.10.

Observație. Este de remarcat că γ_1 și γ_2 prezintă nedeterminări $\left(\frac{0}{0}\right)$ în punctele $X_1 = 0$ și respectiv $X_2 = 0$.

Nedeterminarea pentru γ_2 poate fi înlăturată utilizînd relația:

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^\infty} = \frac{K_2^H}{P_2^0}.$$

Rezultă: $(\gamma_2)_{X_2 \to 0} =$

$$= (\gamma_2^\infty)_{X_2 \to 0} \cdot \frac{K_2^H}{P_2^0} = 1 \cdot \frac{450}{136} = 3{,}3088.$$

6.20. *Utilizînd diagrama* $P_1(X_1)$ *și* $P_2(X_2)$ *din figura* 6.8 *pentru sistemul toluen* (1) *-acid acetic* (2) *să se verifice consistența datelor experimentale pentru amestecul de compoziție* $X_1 = 0{,}4$ *utilizînd ecuația* Duhem-Margules.

Tabelul 6.9

X_1	X_2	P_2/X_2	P, mmHg	a_1	γ_1	a_2	γ_2	a_2^∞	γ_2^∞
0	1	—	136	0	0/0	1	1	0,3022	0,3022
0,125	0,875	—	175,3	0,2713	2,1704	0,886	1,0126	0,2678	0,3061
0,231	0,769	—	195,6	0,4198	1,8173	0,8147	1,0594	0,2462	0,3202
0,3121	0,6879	—	204,9	0,5045	1,6165	0,7574	1,1010	0,2289	0,3328
0,4019	0,5981	—	213,5	0,5832	1,4511	0,7037	1,1766	0,2127	0,3556
0,486	0,514	—	218,9	0,647	1,3313	0,6485	1,2617	0,196	0,3813
0,5349	0,4651	—	221,3	0,6812	1,2735	0,6154	1,3232	0,186	0,3999
0,5912	0,4088	—	223,4	0,7188	1,2158	0,575	1,4066	0,1738	0,4251
0,622	0,378	183,3	225	0,7708	1,2392	0,5096	1,3481	0,154	0,4074
0,7597	0,2403	240,5	225,1	0,8282	1,0902	0,425	1,7686	0,1284	0,5343
0,8289	0,1711	271,8	222,7	0,8723	1,0524	0,3419	1,9982	0,1033	0,6037
0,9058	0,0942	323,8	216,6	0,9213	1,0171	0,2243	2,3811	0,0678	0,7197
0,9565	0,0435	395,4	210,7	0,9579	1,0015	0,1265	2,908	0,0382	0,8782
1	0		202	1	1	0	$\left(\frac{0}{0}\right)$ 3,3088	0	1

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Deşi presiunea totală în sistemul dat nu a fost menţinută constantă se poate aplica *ecuaţia* Duhem-Margules (problema **6.18**), în forma:

$$\frac{\left(\frac{\partial P_1}{\partial X_1}\right)_T}{\left(\frac{P_1}{X_1}\right)} = \frac{\left(\frac{\partial P_2}{\partial X_2}\right)_T}{\left(\frac{P_2}{X_2}\right)}.$$

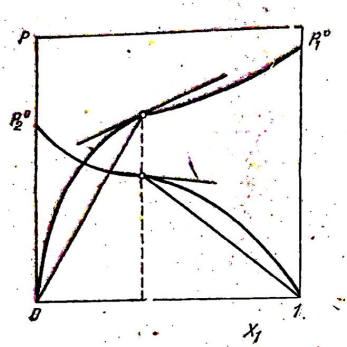


Fig. 6.11.

Se observă că într-un punct de compoziţie oarecare (de exemplu, $X_1 = 0{,}4$), $\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_T$ reprezintă panta tangentei la curba $P_i(X_i)$, iar P_i/X_i panta dreptei dusă din $X_i = 0$ prin punctul dat. În figura 6.11 se ilustrează schematic procedeul.

Egalitatea rapoartelor pantelor respective pentru cei doi componenţi ai sistemului constituie criteriul de consistenţă al datelor experimentale.

Aplicînd criteriul la sistemul toluen (1)-acid acetic (2) pentru compoziţia $X_1 = 0{,}4$ (fig. 6.8) se obţine:

$$\left[\frac{\left(\frac{\partial P_1}{\partial X_1}\right)_T}{\left(\frac{P_1}{X_1}\right)}\right]_{X_1=0,4} = \frac{\frac{16}{0,1}}{\frac{118}{0,4}} = 0{,}54; \qquad \left[\frac{\left(\frac{\partial P_2}{\partial X_2}\right)_T}{\left(\frac{P_2}{X_2}\right)}\right]_{X_1=0,4} = \frac{\frac{8,5}{0,1}}{\frac{96}{0,6}} = 0{,}53.$$

Se poate conclude că datele experimentale sînt consistente.

6.21. *Pentru o serie de aliaje topite de* Zn-Cu *s-au măsurat următoarele puncte de fierbere:*

Zn, % (masă)	10	15	20	30	40	50	60
t_f, °C	1 410	1 320	1 260	1 165	1 095	1 040	995

Să se calculeze activităţile şi coeficienţii de activitate ai Zn *în diferitele aliaje (referitor la componentul pur drept stare standard) dacă presiunea de vapori a* Zn *pur* (în mm Hg) *este dată de relaţia:*

$$\lg P^0_{Zn} = -6\,620\,T^{-1} - 1{,}26 \lg T + 12{,}34.$$

Rezolvare

Corespunzător compoziţiilor date şi temperaturilor de fierbere se determină fracţiile molare ale Zn şi presiunile de vapori ale Zn pur.

Scanned with OKEN Scanner

Activitatea și coeficientul de activitate se calculează cu relațiile:

$$a_{Zn} = \frac{P_{Zn}}{P^0_{Zn}} \quad \text{și} \quad \gamma_{Zn} = \frac{a_{Zn}}{X_{Zn}}.$$

Rezultatele calculelor sînt prezentate în tabelul 6.10 ($P_{Zn} = 1$ atm la toate temperaturile).

Tabelul 6.10

Zn, %	10	15	20	30	40	50	60
X_{Zn}	0,098	0,146	0,195	0,294	0,393	0,493	0,493
P^0_{Zn}, atm	33,4	21,3	15,?	8,4	5,2	3,4	2,3
a_{Zn}	0,03	0,047	0,066	0,119	0,194	0,296	0,432
γ_{Zn}	0,31	0,32	0,34	0,41	0,49	0,60	0,73

6.22. *Temperatura de topire a* Fe (δ) *este* 1808 K, *iar* $\Delta H_{top} = 3\,670$ cal·mol^{-1}. *Capacitatea calorică a lichidului este mai mare decît cea a solidului cu* 0,3 cal·mol^{-1}·K^{-1}. *Să se arate că variația de entalpie liberă de topire la presiune constantă, depinde de temperatură după relația:*

$$\Delta G^0_T = 3\,130 - 0{,}3\ T \ln T + 0{,}518\ T,\ \text{cal·mol}^{-1}.$$

La 1673 K *un amestec lichid* Fe + FeS *cu* $X_{Fe} = 0{,}87$ *este în echilibru cu* Fe (δ) *solid practic pur. Calculați coeficientul de activitate al* Fe *în topitura dată.*

Rezolvare

Se utilizează *relația* Gibbs-Helmholtz

$$\frac{\partial\left(\frac{(\Delta G^c_T)}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{top}}{T^2}.$$

Prin integrare rezultă:

$$\frac{\Delta G^0_T}{T} - \frac{\Delta G^0_{T^0}}{T^0} = -\int_{T^0}^{T} \frac{\Delta H_{top} + \Delta C_p(T - T^0)}{T^2}\, dT.$$

Deoarece la T_0, $\Delta G^0_{T^0} = 0$ (echilibru) se obține

$$\frac{\Delta G^0_T}{T} = \Delta H_{top}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) - \Delta C_P \ln\frac{T}{T^0} - \Delta C_P \frac{T^0 - T}{T}.$$

Înlocuind valorile și rearanjînd se obține relația cerută. Deoarece la echilibru $\mu^L_{Fe} = \mu^S_{Fe}$ (pur) și considerînd $\mu^{0L}_{Fe} + RT \ln \gamma_{Fe} X_{Fe} = \mu^{0S}_{Fe}$ se obține:

$RT \ln \gamma_{Fe} = -(\mu^{0L}_{Fe} - \mu^{0S}_{Fe}) - RT \ln X_{Fe} = -\Delta G^0_T - RT \ln X_{Fe}$.

Pentru $T = 1\,673$ se obține $\gamma_{Fe} = 1{,}06$.

Scanned with OKEN Scanner

6.23. *Sistemul apă (1)-eter etilen glicol monoetil (2) formează un azeotrop. Dependența compoziției și temperaturii de fierbere a amestecului azeotrop de presiune și constantele ecuației* van Laar *corespunzătoare sistemului sînt date în tabelul* 6.11.

Dependența presiunii de vapori de temperatură pentru co. stituenții puri (apă și eter etilen glicol monoetil) este dată de ecuațiile:

$$\lg P_1^0 = 8{,}002 - 1690/(t + 230),$$

$$\lg P_2^0 = 8{,}416 - 2{,}135/(t + 253).$$

Să se determine temperatura cea mai scăzută și presiunea la care sistemul este încă azeotrop.

Tabelul 6.11

Presiunea, mm Hg	Constantele van Laar A	Constantele van Laar B	Compoziția amestecului azeotrop, X_1	Temperatura de fierbere a amestecului azeotrop, °C
740	0,35	0,85	0,925	98,1
100	0,28	0,77	0,940	82,4
200	0,26	0,67	0,966	66,4

Rezolvare

Cu scăderea presiunii, compoziția amestecului azeotrop la punctul de fierbere se îmbogățește în componentul cu punctul de fierbere cel mai scăzut, pînă cînd la o anumită presiune, amestecul azeotrop dispare. Problema cere să fie găsite temperatura și presiunea la care compoziția amestecului azeotrop propus tinde spre componentul pur, apa.

Pentru un amestec azeotrop: $X_1 = Y_1$; $\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{az} = \frac{P_2^0}{P_1^0}$.

$$(\lg\gamma_1 - \lg\gamma_2)_{az} = \lg\frac{P_2^0}{P_1^0}.$$

Atît γ_1, γ_2 cît și P_1^0 și P_2^0 sînt funcții de temperatură.

Se consideră o temperatură la care compoziția amestecului azeotrop se apropie de constituentul pur. La această temperatură:

$$\lim_{X_1 \to 1} (\lg\gamma_1 - \lg\gamma_2) = \lim_{X_1 \to 1} (-\lg\gamma_2).$$

Deoarece activitatea componentului *1* tinde spre unitate, constanta B din ecuația lui van Laar egală cu (vezi problema 6.24):

$$B = \lg\gamma_2\left(1 + \frac{X_1\lg\gamma_1}{X_2\lg\gamma_2}\right)^2,$$

devine la $X_1 \to 1$, $B = \lg\gamma_2$

sau

$$B = \lg\left(\frac{P_1^0}{P_2^0}\right)_{X_1 \to 1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Se observă din acestea că punctul azeotrop dispare la temperatura la care raportul presiunilor componenților puri $\left(\frac{P_1^0}{P_2^0}\right)$ este egal cu B din *ecuația* van Laar.

Soluția se găsește grafic. Se reprezintă:

— variația constantei B cu temperatura;

— variația expresiei $\left(\lg \frac{P_1^0}{P_2^0}\right)$ cu temperatura.

Punctul de intersecție al celor două drepte obținute este punctul căutat.

Din figura 6.12 se citește: $t = 57°C$ și $P = 130$ mm Hg.

6.24. *Pentru sistemul acetonă* (1)-*metanol* (2), *la presiunea de* 760 mm Hg *s-au măsurat compozițiile de echilibru lichid-vapori date în tabelul* 6.12.

Să se calculeze valorile constantelor ecuației van Laar *în cazul acestui sistem.*

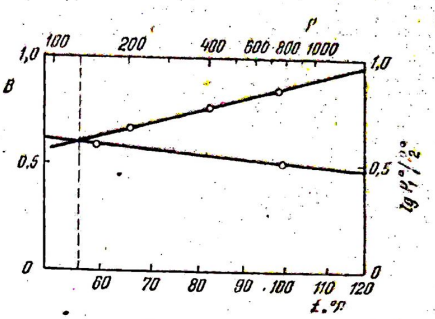


Fig. 6.12.

Tabelul 6.12

X_1	Y_1	t, °C	P_1^0	P_2^0
0,280	0,420	58,3	819	579
0,400	0,516	57,2	786	551
0,600	0,656	56,1	759	525
0,676	0,710	55,1	733	503

Rezolvare

Dependența coeficienților de activitate de compoziția fazei lichide pentru soluții reale este exprimată adesea prin *ecuația* semiempirică a lui van Laár modificată de Carlson și Colburn:

$$\lg \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{X_1}{1 - X_1}\frac{A}{B}\right)^2}; \quad \lg \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{1 - X_1}{X_1}\frac{B}{A}\right)^2}.$$

în care A și B sînt constante dependente de temperatură.

Explicitînd din ecuațiile de mai sus:

$$A = \lg \gamma_1 \left(1 + \frac{X_2 \lg \gamma_2}{X_1 \lg \gamma_1}\right)^2; \quad B = \lg \gamma_2 \left(1 + \frac{X_1 \lg \gamma_1}{X_2 \lg \gamma_2}\right)^2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd comportarea vaporilor ideală, se poate utiliza pentru calculul coeficienților de activitate relația:

$$Y_i P = \gamma_i X_i P_i^0.$$

Rezultatele calculelor sînt date în tabelul 6.13.

Tabelul 6.13

X_1	γ_1	γ_2	A	B
0,280	1,392	1,057	0,294	0,256
0,400	1,248	1,113	0,286	0,263
0,600	1,095	1,246	0,270	0,250
0,676	1,089	1,352	0,269	0,323

Deoarece intervalul de temperatură este mic se pot utiliza valorile medii ale constantelor van Laar: $\bar{A} = 0{,}28$ și $\bar{B} = 0{,}275$.

6.25. *Într-o soluție binară s-a determinat următoarea dependență între fugacitatea substanței dizolvate, f_2 și fracția molară:*

X_2	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
f_2	0	0,125	0,2	0,28	0,35	0,41	0,5

Să se calculeze:

a) activitatea substanței dizolvate (a_2) raportată la starea standard componentul pur. Să se reprezinte curbele $f_2(X_2)$ și $a_2(X_2)$.

b) activitatea substanței dizolvate raportată la starea standard soluția la diluție infinită, a_2^∞. Să se reprezinte curba $a_2^\infty(X_2)$.

c) coeficienții de activitate respectivi, γ_2 și γ_2^∞. Să se reprezinte dependențele acestora de fracția molară X_2.

Rezolvare

a) În cazul în care se consideră comportare reală și în faza de vapori, activitatea, raportată la starea standard de component pur, este dată de relația: $a_2 = \dfrac{f_2}{f_2^0}$, în care f_2^0 este fugacitatea componentului pur.

La $X_2 = 1$, rezultă $f_2^0 = 0{,}5$.

Deci: $a_2 = \dfrac{f_2}{0{,}5}$.

Corespunzător fracțiilor molare X_2 se obțin valorile a_2 din tabelul 6.14.

Tabelul 6.14

X_2	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
a_2	0	0,25	0,4	0,56	0,7	0,82	1,0
γ_2	(0/0)2,65	2,5	2,0	1,4	1,17	1,03	1,0
a_2^∞	0	0,095	0,15	0,21	0,275	0,31	0,38
γ_2^∞	(0/0)1	0,95	0,75	0,52	0,46	0,39	0,38

Scanned with OKEN Scanner

b) În cazul utilizării stării standard a soluției la diluție infinită, activitatea este:

$$a_2^{\infty} = \frac{f_2}{f_2^{\infty}},$$

în care f_2^{∞} este fugacitatea standard la diluție infinită. Valoarea acesteia se obține ducînd tangenta la curba $f_2 = f_2(X_2)$ în punctul $X_2 = 0$. Intersecția acestei tangente cu ordonata la $X_2 = 1$, este valoarea f_2^{∞}. Utilizînd acest procedeu, se obține din figura 6.13 valoarea $f_2^{\infty} = 1{,}3$. Atunci:

$$a_2^{\infty} = \frac{f_2}{1{,}3}.$$

Valorile a_2^{∞} calculate sînt date în tabelul 6.14.
În figura 6.13 s-au reprezentat dependențele f_2, a_2 și a_2^{∞} de fracția molară X_2. Dreapta $a_2 = X_2$ corespunde soluției ideale.
c) Coeficientul de activitate în cazul stării standard component pur, se obține cu relația:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{X_2}.$$

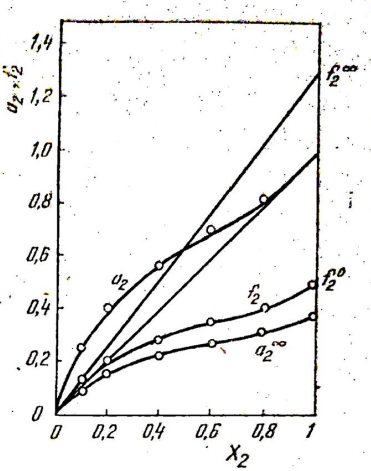


Fig. 6.13.

În tabelul 6.14 sînt date valorile obținute. Se observă că pentru $X_2 = 0$ există o nedeterminare pentru γ_2. Valoarea corespunzătoare se poate obține prin extrapolarea curbei $\gamma_2 = \gamma_2(X_2)$ la $X_2 = 0$ sau mai precis cu relația:

$\gamma_2 = \gamma_2^{\infty} \frac{f_2^{\infty}}{f_2^0}$, care rezultă ușor din relațiile anterioare.

Determinarea coeficientului de activitate raportat la soluția la diluție infinită se face analog: $\gamma_2^{\infty} = \frac{a_2^{\infty}}{X_2}$.

Valorile corespunzătoare sînt date în tabelul 6.14.
În acest caz, nedeterminarea de la $X_2 = 0$ se înlătură simplu, prin folosirea definiției:

$$\lim_{X_2 \to 0} \gamma_2^{\infty} = \lim_{X_2 \to 0} \frac{a_2^{\infty}}{X_2} = 1.$$

Se calculează valoarea lui γ_2 la $X_2 = 0$: $\gamma_2 = 1 \cdot \frac{1{,}3}{0{,}5} = 2{,}65$. În figura 6.14 sînt reprezentate dependențele $\gamma_2(X_2)$ și $\gamma_2^{\infty}(X_2)$.

Scanned with OKEN Scanner

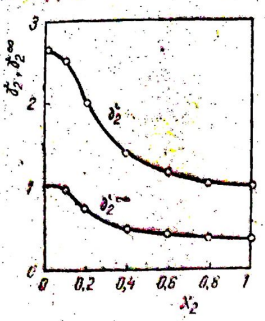


Fig. 6.14.

6.26. *Pentru un amestec topit* $AgCl$-$PbCl_2$ *s-au determinat prin metoda curbelor de răcire datele din tabelul 6.15, sistemul prezentînd un eutectic la* $X_{AgCl} = 0{,}6$ *și* $t = 314°C$. *Să se calculeze activitățile și coeficienții de activitate pentru* $AgCl$ *și* $PbCl_2$, *în faza lichidă (referitor la componenții puri drept stare standard) dacă* $(\Delta H_{top})_{AgCl} = 3{,}16$ kcal · mol^{-1} *la* 455°C, *iar* $(\Delta H_{top})_{PbCl_2} = 5{,}7$ kcal · mol^{-1} la 498°C. *Se neglijează dependența de temperatură a entalpiilor de topire.*

Tabelul 6.15

X_{AgCl}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
t°C, *începutul cristalizării* *t*, K	498 771	473 746	447 720	419 692	391 664	351 624	314 587	347 620	384 657	421 694	455 728

Rezolvare

Se utilizează relațiile generale din problema **6.1.**

$$\ln \frac{a^L_{AgCl}}{a^S_{AgCl}} = \int_{T^0_{AgCl}}^{T} \frac{(\Delta H_{top})_{AgCl}}{RT^2}\, dT,$$

$$\ln \frac{a^L_{PbCl_2}}{a^S_{PbCl_2}} = \int_{T^0_{PbCl_2}}^{T} \frac{(\Delta H_{top})_{PbCl_2}}{RT^2}\, dT.$$

Deoarece sistemul formează eutectic, relațiile se pot aplica pentru cele două ramuri ale diagramei de faze sub care fazele solide sînt componenții puri, deci $a^S_{AgCl} = 1$ și $a^S_{PbCl_2} = 1$. Neglijînd dependența de temperatură a entalpiilor de topire, se obțin *relațiile* Schröder-van Laar în forma:

$$\ln a_{AgCl} = -\frac{(\Delta H_{top})_{AgCl}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0_{AgCl}}\right),$$

$$\ln a_{PbCl_2} = -\frac{(\Delta H_{top})_{PbCl_2}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0_{PbCl_2}}\right).$$

Coeficienții de activitate se calculează cu relațiile:
$\gamma_{AgCl} = a_{AgCl}/X_{AgCl}$ și $\gamma_{PbCl_2} = a_{PbCl_2}/X_{PbCl_2}$. Rezultatele calculelor sînt prezentate în tabelul 6.16.

Tabelul 6.16

X_{AgCl}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0
a_{AgCl}	—	—	—	—	—	—	0,683	0,790	0,899	1
a_{PbCl_2}	1	0,883	0,768	0,654	0,549	0,416	—	—	—	—
γ_{AgCl}	—	—	—	—	—	—	0,976	0,987	0,999	1
γ_{PbCl_2}	1	0,981	0,96	0,934	0,915	0,832	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

6.27. *Entalpia de amestecare a* 1 mol *de* $H_2O(l)$ *cu* 1 mol *de alcool etilic* (2) *este* $\Delta h_{am} = -82$ cal *la temperatura de* 42°C. *Presiunile de vapori ale componenților sînt în aceste condiții*

$$P_1 = 0{,}821\ P_1^0 \text{ și } P_2 = 0{,}509\ P_2^0.$$

Să se calculeze entropia de amestecare și entropia de exces a sistemului.

Rezolvare

Se pot calcula activitățile celor doi componenți ai sistemului dat:

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^0} = 0{,}821 \text{ și } a_2 = \frac{P_2}{P_2^0} = 0{,}509.$$

Entalpia liberă de amestecare va fi:

$$\Delta g_{am} = RT\,\Sigma n_i \ln a_i,$$

respectiv $\Delta g_{am} = 1{,}987 \cdot 315\ (\ln 0{,}821 + \ln 0{,}509) = -546$ cal.

Entropia de amestecare este:

$$\Delta s_{am} = \frac{\Delta h_{am} - \Delta g_{am}}{T} = \frac{-82 + 546}{315} = 1{,}473 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Entropia de amestecare pentru sistemul ideal este:

$$\Delta s_{am}^{id} = -\,R\Sigma n_i \ln X_i = -1{,}987\ (\ln 0{,}5 + \ln 0{,}5) = 2{,}755.$$

Entropia de exces a sistemului rezultă:

$$s^E = \Delta s_{am} - \Delta s_{am}^{id} = 1{,}473 - 2{,}755 = -1{,}282 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

6.28. *Coeficientul de activitate* γ_2 *(referitor la componentul pur drept stare standard) al unei substanțe dizolvate într-o soluție este dat de relația:*

$$\ln\gamma_2 = AX_1^2,$$

în care A este o constantă la o temperatură dată. Să se obțină expresia coeficientului γ_1 *al solventului funcție de* X_2 *și A. Să se stabilească expresiile pentru potențialele chimice de exces și entalpia liberă de exces.*

Rezolvare

Se utilizează *ecuația* Gibbs-Duhem în forma:

$$X_1 d\ln\gamma_1 + X_2 d\ln\gamma_2 = 0.$$

Diferențiind relația dată: $d\ln\gamma_2 = 2AX_1 dX_1$,
se obține după înlocuire:

$$d\ln\gamma_1 = -2A\frac{1 - X_1}{X_1} X_1\,dX_1 = -2A\,(1 - X_1)\,dX_1 = 2AX_2 dX_2,$$

deoarece $X_1 = 1 - X_2$ și $dX_1 = -dX_2$.

Integrînd:

$$\int_{\gamma_1=1}^{1} d\ln\gamma_1 = \int_{X_2=0}^{X_2} 2AX_2 dX_2,$$

Scanned with OKEN Scanner

rezultă: $\ln\gamma_1 = AX_2^2$.

Expresiile potențialelor chimice de exces sînt:

$$\mu_1^E = RT\ln\gamma_1 = ARTX_2^2;\quad \mu_2^E = RT\ln\gamma_2 = ARTX_1^2.$$

Entalpia liberă de exces este:

$$G^E = X_1\mu_1^E + X_2\mu_2^E = ART(X_1X_2^2 + X_1^2X_2) = ARTX_1X_2.$$

6.29. *Utilizînd coeficienții de activitate referitori la starea standard componenți puri (pentru sistemul toluen (1)-acid acetic (2) din problema* **6.19**, *să se calculeze potențialele chimice de exces ale celor doi componenți (μ_1^E, μ_2^E) și entalpia liberă de exces (G^E) în funcție de fracția molară a toluenului (X_1). Să se reprezinte grafic funcțiile $\mu_1^E(X_1)$, $\mu_2^E(X_1)$ și $G^E(X_1)$.*

Rezolvare

Conform definițiilor se poate scrie:

$$\mu_1^E = RT\ln\gamma_1;\quad \mu_2^E = RT\ln\gamma_2;\quad G^E = X_1\mu_1^E + X_2\mu_2^E.$$

Aplicînd aceste relații s-au calculat valorile din tabelul 6.17 ($T = 343{,}1$ K).

Tabelul 6.17

X_1	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	μ_1^E, cal · mol^{-1}	μ_2^E, cal · mol^{-1}	G^E, cal · mol^{-1}
0	—	0	—	0	0
0,125	0,7752	0,0125	528,5	8,5	73,5
0,231	0,5968	0,0583	406,9	39,7	124,5
0,3121	0,4798	0,0963	327,1	65,7	147,3
0,4019	0,3723	0,1634	253,8	111,4	168,6
0,486	0,2860	0,2326	195,0	158,6	176,3
0,5349	0,2418	0,28	164,8	190,9	176,9
0,5912	0,1954	0,3405	133,2	232,1	173,6
0,622	0,2145	0,2987	146,2	203,6	167,9
0,7597	0,0862	0,5704	58,8	388,9	138,1
0,8289	0,0413	0,6930	28,2	472,4	104,2
0,9058	0,017	0,8675	11,6	591,4	66,2
0,9565	0,0015	1,0675	1,0	727,8	32,6
1	0	1,1963	0	815,6	0

În figura 6.15 sînt reprezentate grafic funcțiile $\mu_1^E(X_1)$, $\mu_2^E(X_1)$ și $G^E(X_1)$.

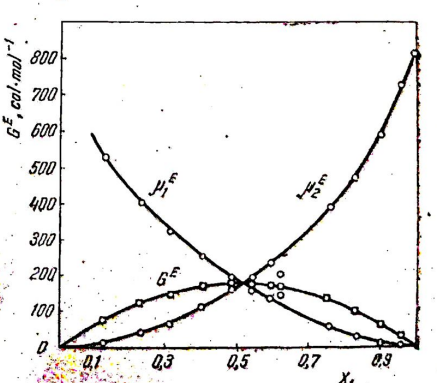


Fig. 6.15.

6.30. *În sistemul apă (1)-propanol (2) s-au obținut pentru coeficientul de activitate al propanolului valorile din tabelul* 6.18. *Să se calculeze coeficientul de activitate al apei, în amestecul apă-propanol, în funcție de compoziție. Componenții puri la $P = 1$ atm și temperatura sistemului au fost aleși ca stări standard.*

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se utilizează *ecuația* Gibbs-Duhem. Relația de calcul este:

Tabelul 6.18

X_2	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
γ_2	12,0	8,0	4,9	2,8	1,9	1,5	1,3	1,2	1,15	1,1	1,05	1

$$\lg\gamma_1 = -\int_{X_1=1}^{X_1} \frac{X_2}{X_1}\, d\lg\gamma_2,$$

care se poate rezolva grafic sau numeric. Se calculează rapoartele X_2/X_1 și $\lg\gamma_2$

Tabelul 6.19

k	X_1	I_k^{TRAP}	$\lg\gamma_1$	γ_1
0	1,0	—	0,0	1,0
1	0,95	0,00462	0,00462	1,01
2	0,9	0,01741	0,02203	1,05
3	0,8	0,04386	0,06589	1,16
4	0,7	0,05729	0,12318	1,33
5	0,6	0,05584	0,17902	1,51
6	0,5	0,05167	0,23069	1,7
7	0,4	0,04375	0,27444	1,88
8	0,3	0,03638	0,31082	2,05
9	0,2	0,06013	0,37095	2,35
10	0,1	0,13	0,50095	3,17

În figura 6.16 este reprezentată dependența $X_2/X_1 = f(\lg\gamma_2)$. Valoarea integralei (de exemplu pentru $X_1 = 0{,}2$) se obține din grafic, fiind egală cu aria de sub curbă cuprinsă între $X_1 = 1$ și $X_1 = 0{,}2$ (aria haşurată).

Rezolvarea numerică se poate face prin metoda trapezelor:

$$I_k^{TRAP} = -\frac{1}{2}\left[\left(\frac{X_2}{X_1}\right)_k + \left(\frac{X_2}{X_1}\right)_{k-1}\right](\lg\gamma_2^k - \lg\gamma_2^{k-1})$$

și $\lg\gamma_1 = \sum_k I_k^{TRAP}$, în care k reprezintă pasul de calcul. Rezultatul calculelor este dat în tabelul 6.19.

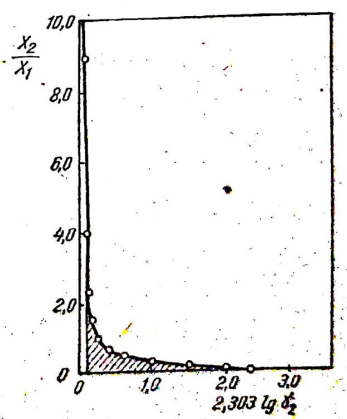


Fig. 6.16

6.31. *Pentru determinarea activității plumbului în aliajul* Pb-Bi *s-a folosit următorul element galvanic cu electroliți topiți:*

$$(-)\ Pb|PbCl_2 + LiCl + KCl|Pb\ \text{în}\ Bi\text{-}Pb(+)$$

Forța electromotoare a pilei, la 700 K *prezintă următoarele valori, determinate experimental:*

X_{Pb}	0,848	0,720	0,600	0,230	0,111
$E \cdot 10^5$, V	5,32	11,48	19,20	59,76	86,15

Să se calculeze activitatea și coeficientul de activitate pentru Pb *în aliajele* Pb-Bi *de compoziție dată.*

Rezolvare

Reacția electrochimică care are loc în pilă constă în dizolvarea plumbului la anod (—) și depunerea lui la catod (+). Procesul global este:

$$Pb\ (pur) \longrightarrow Pb\ (aliaj\ Pb\text{-}Bi)$$

Variația de entalpie liberă a prccesului este:

$$\Delta G = \mu_{Pb}\ (aliaj) - \mu_{Pb}\ (pur) = \mu_{Pb} - \mu^0_{Pb} = RT\ \ln a_{Pb}.$$

Deoarece în acest caz $\Delta G = L_{el} = -zFE$ se obține:

$$\lg a_{Pb} = -\frac{zFE}{2{,}303\ RT} = \frac{-2 \cdot 96500 \cdot E}{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 700},$$

iar $\gamma_{Pb} = \dfrac{a_{Pb}}{X_{Pb}}$.

Rezultatele calculelor sînt următoarele:

X_{Pb}	0,848	0,72	0,60	0,23	0,111
a_{Pb}	0,837	0,683	0,527	0,123	0,057
γ_{Pb}	0,987	0,948	0,879	0,603	0,518

6.32. *În elementul galvanic:*

$$Cd(X_1)Hg \mid \underset{(soluție)}{CdSO_4} \mid Cd(X_2)\ Hg$$

electrozii sînt soluții (amalgame) de cadmiu în mercur cu fracția molară a cadmiului, respectiv X_1 *și* X_2. *Mercurul se consideră inert.*

a) Să se calculeze forța electromotoare a elementului galvanic la 25°C *pentru* $X_1 = 1{,}75 \cdot 10^{-4}$ *și* $X_2 = 1{,}75 \cdot 10^{-2}$ *presupunînd că este vorba de soluții ideale.*

b) Știind că forța electromotoare determinată experimental este de 0,05926V, *să se calculeze raportul coeficienților de activitate din cele două soluții.*

Rezolvare

Elementul galvanic propus este o pilă formată din doi electrozi de aceeași specie formînd soluții de concentrații diferite. În soluția mai concentrată cationii se descarcă, iar în cea diluată metalul se dizolvă. Deoarece $X_2 > X_1$:

Scanned with OKEN Scanner

$$Cd(X_1) \longrightarrow Cd^{2+} + 2e^- \quad (anod, -)$$
$$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd(X_2) \quad (catod, +)$$
$$Cd(X_1) \longrightarrow Cd(X_2) \quad (reacție\ în\ pilă)$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{2F}\left(\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \ln \frac{X_2}{X_1}\right) = \frac{0{,}05915}{2}\left(\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + \lg \frac{X_2}{X_1}\right).$$

a) Pentru soluții ideale $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$

$$E = \frac{0{,}05915}{2} \lg \frac{X_2}{X_1} = \frac{0{,}05915}{2} \lg \frac{1{,}75 \cdot 10^{-2}}{1{,}75 \cdot 10^{-4}} = 0{,}05915\text{V}.$$

b) $$\lg \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{2E}{0{,}05915} - \lg \frac{X_2}{X_1} = \frac{2(0{,}05926 - 0{,}05915)}{0{,}05915} = 0{,}0037,$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 1{,}0086.$$

6.33. *În elementul galvanic*

$$(-)\,Pb \mid PbBr_2(s) \mid Cu\ Br_2(ad,\ 0{,}01\,M) \mid Cu\ (+)$$

are loc reacția:

$$Pb(s) + CuBr_2(aq,\ 0{,}01\ M,\ electrolit\ tare) \rightarrow PbBr_2(s) + Cu(s)$$

a) Cunoscînd că la temperatura de 25°C, $E = 0{,}0442$V *și coeficientul mediu de activitate pentru* $CuBr_2$ *este* $\gamma_\pm = 0{,}707$, *să se calculeze* E^0.
b) Să se determine valoarea produsului de solubilitate al bromurii de plumb la 25°C (P_s).

Rezolvare

a) Forța electromotoare este egală cu:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{Cu/Cu^{2+}} - \varepsilon_{Pb/PbBr_2}.$$

$$\varepsilon_{Cu/Cu^{2+}} = \varepsilon^0_{Cu/Cu^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} = \varepsilon^0_{(+)} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}},$$

$$\varepsilon_{Pb/Pb^{2+}} = \varepsilon^0_{Pb/Pb^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}},$$

$$\varepsilon_{Pb/PbBr_2} = \varepsilon^0_{Pb/Pb^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln P_s - \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Br^-} = \varepsilon^0_{(-)} - \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Br^-},$$

deoarece P_s produsul de solubilitate este egal cu:

$$P_s = a_{Pb^{2+}} \cdot a^2_{Br^-}.$$

Atunci:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{Cu/Cu^{2+}} - \varepsilon_{Pb/PbBr_2} = \varepsilon^0_{(+)} - \varepsilon^0_{(-)} + \frac{RT}{2F} \ln (a_{Cu^{2+}} \cdot a^2_{Br^-}) =$$

$$= E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln a_\pm = E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln(\gamma_\pm m_\pm),$$

Scanned with OKEN Scanner

în care: $a_\pm$ este activitatea medie ionică ($a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$); $\gamma_\pm$ — coeficientul mediu de activitate ($\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}$); $m_\pm$ — molalitatea ionică medie ($m_\pm^\nu = m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}$); ν_+, ν_- — numărul de ioni pozitivi, respectiv negativi rezultați din disocierea moleculei de electrolit; ν — numărul total de ioni rezultat prin disociere

$$\nu = \nu_+ + \nu_-.$$

În cazul electroliților tari:

$$m_+ = \nu_+ \cdot m, m_- = \nu_- \cdot m,$$

în care m este molalitatea soluției.

Atunci: $(m_\pm)^\nu = (m_+)^{\nu_+}\ (m_-)^{\nu_-} = (\nu_+ m)^{\nu_+} (\nu_- m)^{\nu_-} = (1 \cdot m)\ (2 \cdot m)^2 = 4m^3$

și $m_\pm = \sqrt[3]{4m^3} = \sqrt[3]{4}\ m = 0{,}01\ \sqrt[3]{4},$

deoarece $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$ și $\nu = 3$.

Cu $\lg m_\pm = -2 + \frac{1}{3} \lg 4 = -1{,}799$ se obține:

$$E = E^0 + \frac{3RT}{2F} (\ln \gamma_\pm + \ln m_\pm) = E^{0'} + \frac{3}{2} 0{,}059 (-0{,}150 - 1{,}799) = E^0 - 0{,}173$$

și $E^0 = E + 0{,}173 = 0{,}442 + 0{,}173 = 0{,}615$ V.

b) Expresia lui E^0 este:

$$E^0 = \varepsilon^0_{(+)} - \varepsilon^0_{(-)} = \varepsilon^0_{Cu/Cu^{2+}} - \varepsilon^0_{Pb/Pb^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln P_s,$$

sau rearanjînd:

$$\lg P_s = \frac{2F}{2{,}303\ RT} (\varepsilon^0_{Cu/Cu^{2+}} - \varepsilon^0_{Pb/Pb^{2+}} - E^0) = -5{,}15$$

și $P_s = 7{,}2 \cdot 10^{-6}$ (Pentru $\varepsilon^0_{Cu/Cu^{2+}}$ și $\varepsilon^0_{Pb/Pb^{2+}}$ vezi anexa VII).

6.34. *Să se calculeze E^0 pentru elementul galvanic*

$$(-)\ Pt\,|\,H_2\ (g,\ 1\ atm)\,|\,HBr_{(m)}\,|\,Ag\,Br\,|\,Ag\ (+)$$

cunoscînd valorile forței electromotoare, E, la diferite concentrații:

$10^2 \cdot m$, mol · kg^{-1}	5,125	10,021	15,158	25,330	30,060
E, mV	345,94	312,65	292,25	267,18	259,01

Se va utiliza legea limită Debye-Hückel.

Rezolvare

Reacția care are loc în pilă este:

$$\frac{1}{2} H_2(g) + Ag\,Br\,(s) \rightleftharpoons Ag\,(s) + H^+ + Br^-$$

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_\pm = E^{0'} - \frac{2RT}{F} \ln (\gamma_\pm m_\pm) = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm -$$

$$- \frac{2RT}{F} \ln m;$$

deoarece $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$ și $m_\pm = m$.

Scanned with OKEN Scanner

Dar $\ln \gamma_{\pm} = -B\sqrt{m}$ (conform *legii limită a lui* Debye-Hückel) în care B este o constantă caracteristică fiecărei soluții, dependentă de temperatură.

$$\text{Atunci: } E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 + \frac{2RT}{F} B\sqrt{m}.$$

$$\text{Cînd } m \to 0, \gamma_{\pm} \to 1 \text{ și } \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \to 0.$$

$$\text{Deci } E^0 = \lim_{\sqrt{m} \to 0} \left[E + \frac{2RT}{F} \ln m \right].$$

Reprezentînd grafic

$$\left[E + \frac{2RT}{F} \ln m \right] \text{ funcție de } \sqrt{m}$$

și extrapolînd la $\sqrt{m}=0$, se obține E_0.

Din figura 6.17 se observă că $E_0 = 0{,}071$ V.

Tabelul 6.20

m, mol · kg^{-1}	$\sqrt{m}$	$E + \frac{2RT}{F} \ln m$
0,0051 25	0,0716	0,0749
0,0100 21	0,1001	0,0762
0,0251 58	0,1231	0,0771
0,0253 40	0,1592	0,0782
0,0300 60	0,1734	0,0790

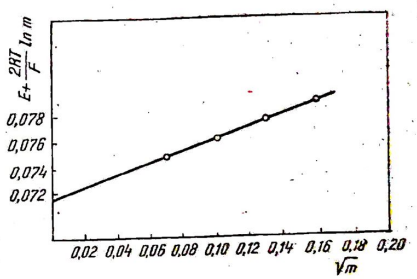


Fig. 6.17.

6.35. *Diagrama de faze temperatură-compoziție pentru un sistem de doi componenți A-B, la presiunea de 1 atm este dată în* figura 6.18. *Un amestec de* 400 g, *ce fierbe inițial la temperatura de* 65°C *este distilat pînă ce reziduul* (lichidul) *fierbe la* 80°C. *Să se calculeze:*

a) Compoziția reziduului, w_L ;

b) compoziția medie a distilatului obținut, w_V ;

c) masa totală de distilat, g_V *și masa de reziduu,* g_L.

Rezolvare

Diagrama dată reprezintă un sistem în care cei doi componenți A și B sînt total miscibili atît în fază lichidă cît și în fază de vapori. Curbele vaporilor (BNA) și lichidului (BMA) sînt date de ecuațiile generale din problema **6.1.**

a) compoziția reziduului este dată de punctul M, $w_L = 10\%$ A;

b) compoziția medie a distilatului obținut, calculată pe baza compoziției inițiale și finale a vaporilor (punctele N și P) este

$w_V = 1/2\,(98 + 55) = 76{,}5\%$ (masă);

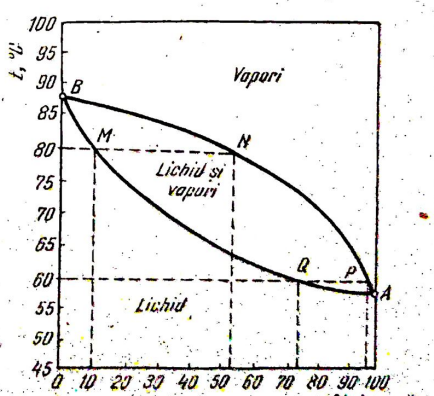


Fig. 6.18.

c) *considerînd* g_L *masa de reziduu şi* g_F *masa de amestec iniţial* de compoziţie $w_F = 74\%$ A (punctul Q) se pot scrie bilanţurile: $g_L + g_V = g_F$ (*bilanţ total*)

$$w_L g_L + w_V g_V = w_F g_F \quad (\textit{bilanţ pentru } A).$$

Înlocuind în ecuaţiile de bilanţ rezultă:

$$g_L + g_V = 400,$$

$$0{,}1\ g_L + 0{,}765\ g_V = 0{,}74 \cdot 400.$$

Rezolvînd: $g_V = 384{,}96$; $g_L = 15{,}04$.

6.37. *Aurul şi stibiul formează un compus chimic* $AuSb_2$. *Toate trei substanţele sînt complet miscibile în fază lichidă, dar nu formează soluţii în fază solidă. Cunoscîndu-se datele din tabelul* 6.21 *se cere:*

Tabelul 6.21

Temperatura de topire, °C			*Eutectice*	
Au	Sb	$AuSb_2$	Au + $AuSb_2$ + L	$AuSb_2$ + Sb + L
1 064	631	460	360°C, 35% Sb	456°C, 73% Sb

a) să se traseze diagrama de faze, temperatură-compoziţie pentru sistemul dat;

b) pentru o soluţie lichidă ce conţine 20% Sb *şi* 80% Au, *răcită lent de la* 1100°C *la* 200°C, *să se traseze curba de variaţie a temperaturii în timp pentru procesul de răcire şi se se explice fiecare particularitate a curbei folosind diagrama de faze.*

Rezolvare

a) Cu datele problemei se obţine diagrama de faze din fig. 6.19, *a*.

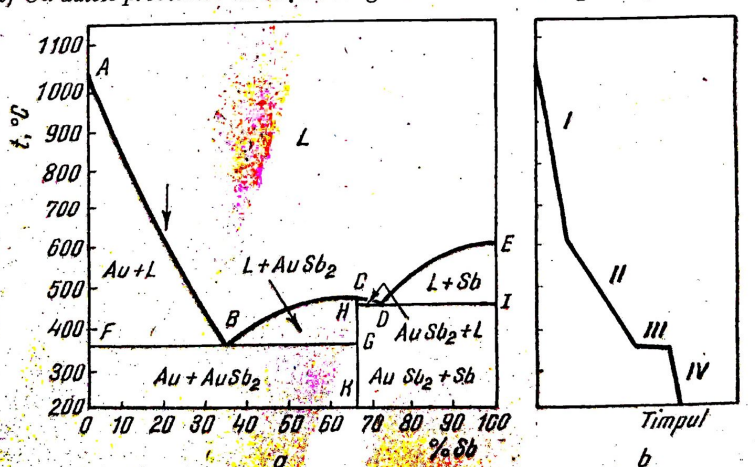


Fig. 6.19.

Cunoscînd temperaturile de topire ale celor două metale pure, se notează pe ordonată punctele A și E. Temperaturile de topire ale celor două eutectice reprezintă minime care se reprezintă prin izotermele FG și HI (curbele solidului). Punctele G și H se află la intersecția liniilor orizontale duse din F, respectiv I, cu verticala KC ridicată în punctul K corespunzător compoziției compusului chimic $AuSb_2$ (două părți Sb, o parte Au) pînă în punctul C, corespunzător temperaturii de topire a compusului. Punctul C este un punct maxim caracteristic formării unui compus chimic.

Linia verticală KC împarte diagrama de faze în două părți identice ca formă, reprezentînd fiecare în parte o diagramă de faze a unui sistem cu doi compuși total miscibili în stare lichidă, cu un singur eutectic (sistemele $Au + AuSb_2$ și $AuSb_2 + Sb$).

Cunoscînd compoziția primului eutectic se obține punctul B, deci și curbele AB și BC (curbele lichidului).

În mod asemănător se procedează pentru punctul D.

b) Pentru o soluție cu compoziție 20% Sb și 80% Au, curba de răcire este reprezentată în figura 6.19, *b*. Segmentele însemnate pe curbă reprezintă: I — răcirea soluției lichide; II — răcirea mai lentă a soluției din care apar cristale de Au pur (în exces față de compoziția eutecticului); aurul se solidifică eliberînd o cantitate de căldură egală cu căldura lui latentă de topire, conținutul de Au al fazei lichide scade pînă la atingerea compoziției eutecticului; III — punctul eutectic; temperatura rămîne constantă pînă ce lichidul se solidifică pentru a obține un amestec solid de Au și $AuSb_2$ (faze pure); IV — răcirea amestecului solid.

6.37. *Folosind datele tabelului* 6.22 *să se traseze diagrama de fază pentru sistemul* $NaCl\text{-}H_2O(S,A)$ *Se presupune că nu se formează soluții solide.*

Rezolvare

Tabelul 6.22

Punct. de înghețare, °C	*Compoziția soluției saturate*, % NaCl	*Faza solidă*
0	0	A
− 0,4	0,69	A
− 0,8	1,35	A
− 2,86	4,7	A
− 3,42	5,53	A
− 6,6	9,90	A
− 9,25	13,0	A
−12,7	16,7	A
−16,66	20,0	A
−21,12 (*eutectic*)	23,1	$A + S \cdot 2A$
−14,0	24,6	$S \cdot 2A$
+ 0,1 (*peritectic*)	26,3	$S \cdot 2A + S$
10,0	26,34	S
15,0	26,34	S
20,0	26,40	S
30,0	26,52	S
40,0	26,67	S
60,0	27,07	S
80,0	27,55	S
100,0	28,15	S

Cu ajutorul datelor din tabel privind compoziția soluției și punctele de înghețare corespunzătoare, se obțin curbele AB, BC și CD din figura 6.20.

Se trasează izoterma GB corespunzătoare punctului de topire al eutecticului care se intersectează cu verticala dusă din punctul I, în punctul H. Punctul I marchează compoziția peste care apa nu există decît sub formă de apă de cristalizare ($S \cdot 2A$, 60%S, 40%A).

Izoterma CF intersectează verticala din I în punctul E, împărțind diagrama în domenii în care sistemul este format din fazele indicate în figură.

La temperatura punctului peritectic C, inferioară temperaturii ipotetice de topire a compusului $S \cdot 2A$, acesta din urmă se descompune în constituenți;

Scanned with OKEN Scanner

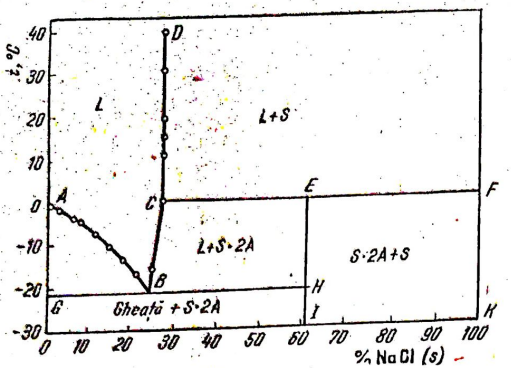


Fig. 6.20.

Tabelul 6.23

Compoziția, w%	*Temperatura la care are loc o schimbare de pantă, °C*	*Temperatura la care se obține un palier, °C*
0	0	1420
15	1290	950
30	1150	950
43	—	950
55	1070	950
63	—	1102
80	1000	640
97	—	640
100	—	651

solid pur S și soluție ce corespunde compoziției punctului C. Pe ramura BC se separă solid $S \cdot 2A$, iar pe ramura CD se separă solid S.

6.38. *În tabelul* 6.23 *sînt prezentate datele obținute prin analiza termică a topiturilor de magneziu — siliciu.*

a) Să se construiască diagrama de faze pentru sistemul Mg-Si *și să se stabilească formula compusului chimic format de cele două substanțe.*

b) Să se calculeze cît siliciu pur se obține prin răcirea a 100 kg *de topitură ce conține* 30% Mg *la* 1000 °C. *Ce compoziție are topitura ce rămîne?*

Rezolvare

a) Analiza termică este una dintre cele mai utilizate metode de studiu experimental al echilibrelor de faze solid-lichid. În timpul răcirii lente a unui sistem încălzit în prealabil, se urmărește variația în timp a temperaturii. Curbele obținute prin reprezentarea grafică a temperaturii în funcție de timp, pentru amestecuri de diferite compoziții se numesc *curbe de răcire.*

Pe aceste curbe, existența unor *paliere indică punctele de topire ale constituenților puri, ale amestecurilor eutectice și ale compușilor formați de componenți. Orice schimbare de pantă indică schimbarea numărului de faze din sistem.*

Prin reprezentarea grafică în funcție de compoziție a tuturor temperaturilor ce indică schimbări de pantă și paliere pe curbele de răcire, se obține diagrama de faze a sistemului.

În cazul sistemului Mg-Si, folosind datele din tabelul 6.23 se obține diagrama din figura 6.21.

Formarea unei combinații chimice, cu o structură cristalină proprie, diferită de cea a componenților puri este pusă în evidență pe diagrama de faze printr-un maxim al curbei de echilibru. În figură maximul corespunde

Scanned with OKEN Scanner

la un amestec ce conține 63% Mg. Ținînd cont de masele atomice ale elementelor se poate scrie:

$$\frac{Mg}{Si} = \frac{63/24,3}{37/28,1} = 1,97 \approx 2.$$

Compusul format are formula Mg_2Si.

b) Conform regulii segmentelor inverse (problema 6.15) cantitatea de siliciu solid raportată la cantitatea de topitură rămasă este proporțională cu raportul BC/AB (pe izoterma de 1000°C).

$$\frac{g_{Si}}{g_{topitură}} = \frac{BC}{AB} = \frac{w_C - w_B}{w_B - w_A},$$

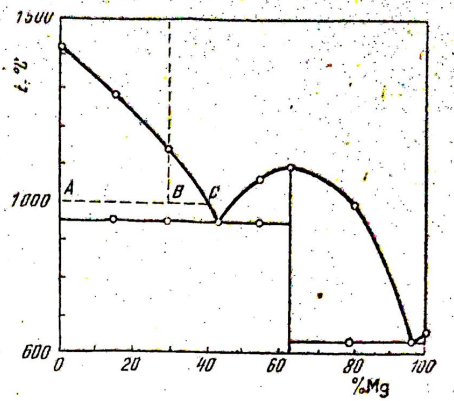


Fig. 6.21.

$$g_{Si} = (100 - g_{Si})\frac{40-30}{30},$$

$$g_{Si} = 2,5 \text{ kg}.$$

Compoziția topiturii la 1000°C este dată de punctul corespunzător de pe curba de echilibru, punctul C: 40% Mg.

6.39. *Se cunosc următoarele date* (tabelul 6.24).

Știind că sistemul Au-Pb *prezintă un eutectic:* $AuPb_2$ + Pb (215°C, 84% Pb) *și că nu s-a observat nici o soluție solidă, să se traseze diagrama de faze, temperatură-compoziție pentru sistem. Să se noteze fiecare porțiune a diagramei, numind fazele prezente.*

Tabelul 6.24

	Temperatura de topire, °C	*Temperatura de topire incongruentă, °C*	*Concentrația de Pb în lichid, % atomice*
Au	1063	—	—
Pb	327	—	—
Au_2Pb	—	418	44
$AuPb_2$	—	254	71

Rezolvare

Utilizînd punctele cunoscute 1, 4, 6, 7, 9, 11, 13, dreptele izoterme 2-4, 5-7, 10-12 și dreptele de compoziție cunoscută 3-6, 8-9 se obține diagrama de faze din figura 6.22.

Scanned with OKEN Scanner

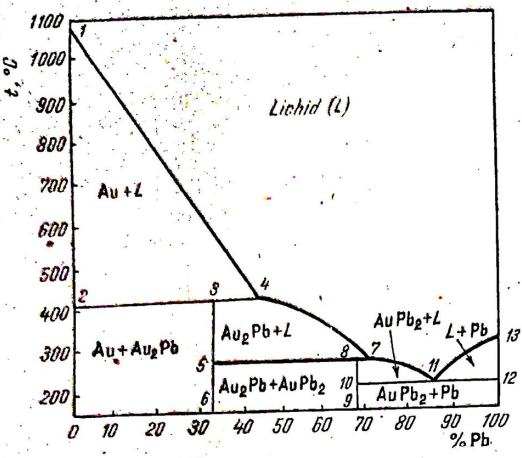


Fig 6.22

6.40. *În cazul sistemului ternar S_1-S_2-H_2O în care S_1 și S_2, sînt două săruri avînd un ion comun, s-a stabilit că există următoarele echilibre între soluțiile saturate și fazele solide* (tabelul 6.25), *la o temperatură dată.*

Să se schițeze diagrama de faze pe baza datelor problemei. Să se determine fazele în echilibru în fiecare zonă a diagramei. Să se stabilească ce date suplimentare sînt necesare pentru determinarea completă a diagramei de faze.

Rezolvare

Tabelul 6.25

Faza solidă	*Soluție saturată*	
	Xs_1, % moli	Xs_2 % moli
$S_1 \cdot H_2O$	26	0
$S_2 \cdot 2H_2O$	0	15
$S_1 \cdot H_2O + S_2 \cdot 2H_2O$	21	11

În figura 6.23 este prezentată diagrama de faze. Punctele $S_1 \cdot H_2O$ și $S_2 \cdot 2H_2O$ se află la compoziție 50% S_1 și respectiv 33% S_2. Punctele A, B și C corespund compozițiilor din tabelul 6.25.

Fazele în echilibru sînt date în diagramă.

Date suplimentare sînt necesare pentru a trasa una din liniile punctate *II* sau *III*. Aceste date se referă la presiunile de vapori ale sistemului. Astfel, dacă ($S_1 + S_1 \cdot H_2O$) are o presiune de vapori mai mare decît ($S_2 + S_2 \cdot 2H_2O$), sarea $S_1 \cdot H_2O$ începe să se deshidrateze (sub linia *I*). Cînd deshidratarea acesteia este completă (linia *II*), începe deshidratarea sării $S_2 \cdot 2H_2O$. În acest caz în diagramă trebuie trasată linia *II*, iar fazele în

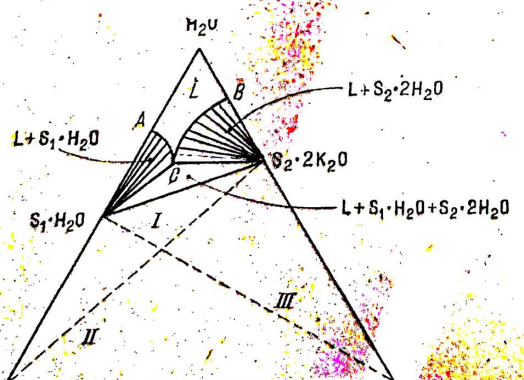


Fig. 6.23.

Scanned with OKEN Scanner

echilibru deasupra ei sînt $(S_1 \cdot H_2O) + (S_2 \cdot 2H_2O) + (S_1)$, Sub linia *II* fazele în echilibru sînt $(S_1) + (S_2) + (S_2 \cdot 2H_2O)$.

Situaţia inversă apare dacă presiunea de vapori pentru $(S_2 + S_2 \cdot 2H_2O)$ este mai mare decît cea pentru $(S_1 + S_1 \cdot H_2O)$. Atunci în diagramă trebuie trasată linia *III*, iar fazele în echilibru deasupra acesteia ar fi $(S_1 \cdot H_2O) + (S_2 \cdot 2H_2O) + S_2$ şi respectiv sub aceasta, $(S_1) + (S_2) + (S_1 \cdot H_2O)$.

6.41. *Pentru sistemul ternar format de lichidele A, B şi C se cunosc următoarele date la o anumită temperatură şi presiune: — B şi C sînt parţial miscibile, soluţiile lor saturate avînd compoziţiile 6% şi respectiv 86% moli B. — Substanţa A este total miscibilă cu B şi C. Să se reprezinte schematic diagrama de faze.*

Rezolvare

Sistemul va prezenta o diagramă cu conodă de forma dată în figura 6.24. Fazele sistemului sînt redate pe diagramă. Sub curba conodă sistemul prezintă două faze ternare în echilibru, de compoziţii date de dreptele conode. Avînd în vedere distribuţia în concentraţie mai mare a substanţei *A* în faza mai bogată în *C*, dreptele conode vor avea înclinarea din figură.

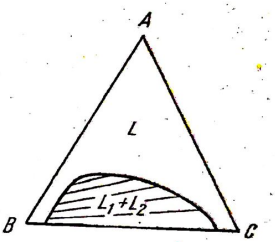


Fig. 6.24.

PROBLEME PROPUSE

1. Presiunea de vapori a unei soluţii de manitol 0,5 *m* este cu 0,156 mm Hg mai scăzută decît presiunea apei pure la temperatura de 20,036°C. Să se calculeze presiunea de vapori a apei pure la această temperatură.

2. O soluţie ce conţine un gram de substanţă ($M = 342$) în 100 cm^3, prezintă o presiune osmotică de 0,649 atm, la 0°C.

   Să se calculeze raportul $\frac{\pi V}{T}$ şi să se comenteze.

3. Să se calculeze presiunea osmotică a unei soluţii cu un volum de 50 cm^3 ce conţine 2 g zahăr. Masa molară a zahărului este 342 $g \cdot mol^{-1}$.

4. Care este masa molară a dinitrobenzenului, dacă la dizolvarea unui gram din acesta în 50 g de benzen se ridică temperatura de fierbere a benzenului cu 0,30°C; constanta ebulioscopică a benzenului este 2,53 $kg \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

5. Să se calculeze constanta ebulioscopică a apei dacă se ştie că o soluţie ce conţine 0,450 g uree în 22,5 g de apă fierbe în condiţii normale de presiune, la temperatura de 100, 17°C. Să se compare rezultatul cu valoarea teoretică a constantei ebulioscopice a apei (0,513 $kg \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

Scanned with OKEN Scanner

6. Să se calculeze căldura latentă de topire a unui solvent știind că acesta fierbe la 127°C, se congelează la 27°C, și are ΔH_{vap}=8,5 kcal·mol^{-1}. O soluție a acestui solvent fierbe la 127,64°C și congelează la 25,3 °C.

7. Să se stabilească ecuația variației temperaturii de cristalizare a unei soluții (ΔT_c), în cazul separării din lichid a unei soluții solide. Se consideră o comportare ideală și se admite aproximația ln $(1 - X_2) \approx$ $\approx -X_2$. Fracția molară a soluției solide se notează Z_2, iar coeficientul de distribuție este $K_{dis} = Z_2/X_2$.

8. Presiunea de vapori a benzenului pur și a toluenului la 20°C este 74,7 mm Hg, respectiv 22 mm Hg. Să se calculeze presiunile parțiale ale benzenului și toluenului și presiunea totală de vapori a unei soluții pentru care fracția molară a benzenului este 0,80.

9. Două lichide nemiscibile A și B sînt distilate în amestec la presiune atmosferică, la temperatura de 60°C. La această temperatură presiunea de vapori a componentului A este $P_A^0 = 365$ mm Hg.
Să se determine masa molară a componentului B, dacă distilatul conține 43% molare A, iar masa molară a componentului A este $M_A = 82$.

10. Presiunea totală, P, în cazul unui amestec ideal se poate determina conform *legii lui* Raoult:

$$P = P_1 + P_2 = X_1P_1^0 + X_2P_2^0,$$

în care: P_1^0 și P_2^0 sînt presiunile de vapori ale lichidelor pure, iar P_1 și P_2 — presiunile parțiale de vapori ale componentelor la compoziția X_1 și X_2 a amestecului. Conform *legii lui* Dalton, fracțiile molare ale componenților în faza gazoasă sînt:

$$Y_1 = \frac{P_1}{P} \quad \text{și} \quad Y_2 = \frac{P_2}{P}.$$

Să se arate că P poate fi calculată cu relația:

$$P = \frac{P_1^0 \cdot P_2^0}{P_1^0 - Y_1(P_1^0 - P_2^0)}.$$

11. Activitatea componentului *1* într-o soluție binară este dată de ecuația:

$$R \ln a_1 = R \ln X_1 + AX_2^2 + BX_2^3,$$

în care X_1, X_2 sînt fracțiile molare, iar A, B, constante. Ecuația este valabilă în întregul domeniu de compoziții. Să se determine expresia pentru activitatea componentului *2*.

12. La determinarea activității Cu în aliajul Cu-Au s-au măsurat la 773°C următoarele date:

X_{Cu}	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
a_{Cu}	0	0,015	0,033	0,102	0,3	0,71	0,9	1,0

Să se calculeze activitatea Au la aceleași fracții molare.

Scanned with OKEN Scanner

13. Într-o soluție binară s-a determinat fugacitatea substanței dizolvate în funcție de fracția molară:

X_2	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
f_2	0	0,18	0,26	0,33	0,4	0,5

Să se calculeze activitățile și coeficienții de activitate ai substanței dizolvate utilizînd componentul pur drept stare standard.

14. La presiunea de 1 atm acetatul de etil și alcoolul etilic formează un amestec azeotrop conținînd 53,9% molare din primul component. Temperatura de fierbere a azeotropului este 71,8°C. Să se determine:

a) constantele A și B din *ecuațiile* van Laar:

$$\lg \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{AX_1}{BX_2}\right)^2}, \quad \lg \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{BX_2}{AX_1}\right)^2};$$

b) compoziția azeotropului și presiunea totală corespunzătoare temperaturii de fierbere de 56,3°C dacă A și B nu se modifică. Presiunile de vapori ale lichidelor pure, în mm Hg sînt:

	71,8°C	56,3°C
P^0 (*alcool etilic*)	587	298
P^0 (*acetat de etil*)	636	360

15. Două faze lichide formate de substanțele parțial miscibile A și B sînt în echilibru. Se consideră γ_A și γ_B coeficienții de activitate, în convenția stării standard de component pur la temperatura și presiunea sistemului (convenția simetrică), în una din **faze în** care fracția molară a componentului A este X_A. Dacă γ'_A și γ'_B sînt coeficienții de activitate corespunzători în cealaltă fază de fracție molară X'_A să se arate că există relația:

$$X_A(\gamma_A\gamma'_B - \gamma'_A\gamma_B) = \gamma'_A(\gamma'_B - \gamma_B).$$

16. Pentru un sistem binar s-au obținut următoarele date experimentale de echilibru lichid-vapori la temperatură constantă (presiune totală-compoziție):

X_2	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
Y_2	0	0,27	0,48	0,57	0,65	0,8	1
P, mm Hg	312	341	367	377	385	397	407

Scanned with OKEN Scanner

Să se calculeze:

a) presiunile parțiale și coeficienții de activitate γ_1, γ_2;
b) entalipia liberă de exces;
c) valorile limită ale coeficienților de activitate.

Să se verifice consistența datelor experimentale utilizînd *ecuația* Duhem-Margules.

17. În sistemul dimetilformamidă (*1*) -benzen (*2*) s-au determinat următoarele date de echilibru lichid-vapori la temperatura 60°C:

X_2	0	0,076	0,134	0,358	0,502	0,593	0,722	0,791	0,902	1
Y_2	0	0,657	0,774	0,912	0,943	0,955	0,970	0,976	0,988	1
P, mmHg	25,6	68,3	97,8	194,8	246,9	276,5	314,8	333,1	363,2	389

Să se calculeze:

a) presiunile parțiale și coeficienții de activitate γ_1, γ_2;
b) *constanta lui Henry* K_2^H și coeficientul de activitate γ_2^∞.

Să se reprezinte grafic ln γ_1, ln γ_2 și ln γ_2^∞ funcție de X_2.

18. Să se calculeze temperatura la care are loc antrenarea cu vapori de apă (distilarea) a benzenului, toluenului, *m*-xilenului și nitrobenzenului la $P = 760$ mm Hg. Ce cantitate de apă este necesară pentru distilarea a 100 g din fiecare din aceste substanțe?

t, °C	P_i^0, mm Hg				
	Apă	*Benzen*	*Toluen*	*m-Xilen*	*Nitrobenzen*
40	55,3	182	60,7	19,6	1
50	92,5	271	92,6	31,6	1,6
60	149,4	382,8	139,4	49,6	3
70	239,7	539	286	76	5
80	355,7	760	288,4	114,2	8
85	433,6	—	—	135	10
90	525,8	—	406	160	13
95	633,9	—	474	193	16
100	760	—	559	231	19,5

19. Sistemul benzen (*1*)-toluen (*2*) se comportă ideal pe un domeniu larg de temperatură. Folosind datele din tabel să se calculeze:
a) presiunile de vapori ale componenților puri la 60°C;
b) diagrama de faze presiune-compoziție la 50°C și 90°C;
c) diagrama de faze temperatură-compoziție la $P = 760$ mm Hg;
d) masele fazelor și compozițiile acestora la echilibru la $t = 100$°C și $P = 1$ atm pentru un amestec inițial de 200 g cu 42% molare benzen.

Scanned with OKEN Scanner

t, °C	20	40	50	80	90	100	105	110
p_1^0, mm Hg	74,7	182	271,4	760	1035	1344	1584	1820
p_2^0, mm Hg	22,3	60,7	92,6	288,4	412	559	668	760

20. Cunoscînd următoarele date experimentale

Substanța	*o-xilen*	*m-xilen*	*p-xilen*
T_{top}, K	247,9	225,4	286,5
ΔH_{top}, cal · mol^{-1}	3 330	2 765	4 045

să se calculeze coordonatele punctului eutectic triplu și să se compare rezultatele cu valorile experimentale: temperatura —64°C și fracțiile molare $X_{p\text{-xilen}} = 0{,}095$; $X_{m\text{-xilen}} = 0{,}624$.

21. Să se traseze diagrama de faze temperatură-compoziție pentru sistemul *p*-xilen + *m*-xilen, cunoscînd $(T_{top})_{p\text{-xilen}} = 286{,}5$ și $(\Delta H_{top})_{p\text{-xilen}} = 4\,045$ cal · mol^{-1}, $(T_{top})_{m\text{-xilen}} = 225{,}4$ și $(\Delta H_{top})_{m\text{-xilen}} = 2\,765$ cal · mol^{-1}.

Să se determine coordonatele punctului eutectic și căldura necesară topirii a 1 kg de amestec eutectic (considerat amestec ideal). Se dau temperaturile de început de cristalizare la diferite compoziții:

$X_{p\text{-xilen}} \cdot 100$	80,12	65,18	50,09	40,75	29,82	25,04	20,03	15,20	12,50	11,24	8,06
t, °C	4,2	—3,1	—20,2	—30,0	—35,0	—41,7	—46,0	—49,0	—53,1	—52,0	—51,0

22. Considerînd că:

$$\frac{\partial(\Delta H_{top})_1}{\partial T} = (C_P)_1^l - (C_P)_1^s = (\Delta C_P)_1 = const.,$$

în care $(C_P)_1^l$ și $(C_P)_1^s$ sînt măsurate în vecinătatea punctului de topire, să se obțină pe baza *ecuației* Schröder-van Laar, relația:

$$\ln X_1 = \frac{(\Delta H_{top})_{1,T_1^0}}{R}\left(\frac{1}{T_1^0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{(\Delta C_P)_1}{R}\,\frac{T_1^0 - T}{T} - \frac{(\Delta C_P)_1}{R}\ln\frac{T_1^0}{T}.$$

Cu ajutorul ecuației stabilite, să se calculeze concentrația soluției saturate de *p*-xilen (problema 21) la —34°C, pentru $(\Delta C_P) = 3{,}5$. Să se compare rezultatul cu valoarea obținută, dacă se admite $(\Delta H_{top})_1 = \text{const.}$

Scanned with OKEN Scanner

23. Compoziția soluțiilor saturate de fenol-apă și apă-fenol este următoarea:

t°, C	0	30	40	50	55	60	65
Fenol, % masă	8,2	8,75	9,6	11,8	13,8	16,8	23,9
Apă, % masă	72,1	69,9	66,8	62,6	59,2	55,1	45,8

Să se construiască diagrama de faze temperatură-compoziție și să se determine compoziția punctului critic de dizolvare pentru $t_{cr} = 67°C$, folosind metoda dreptei medii (vezi probl. 5.18).

24. Curbele de răcire pentru aliaje Cd-Sb prezintă în funcție de procentul în greutate de Cd următoarele puncte de schimbare a pantei (tabelul 6.26). Să se schițeze diagrama de faze și să se stabilească fazele existente în fiecare domeniu al acesteia.

Tabelul 6.26

%, Cd	0,0	20,0	37,5	47,5	50,0	58,0	70,0	93,0	100
Punct de schimbare de pantă	—	550	461	—	419	—	400	—	—
Palier, °C	630	410	410	410	410	439	295	295	321

25. Să se studieze diagramele din figura 6.25 și să se corecteze erorile ce apar. Fiecare diagramă conține, sau nu, cîte o greșeală.

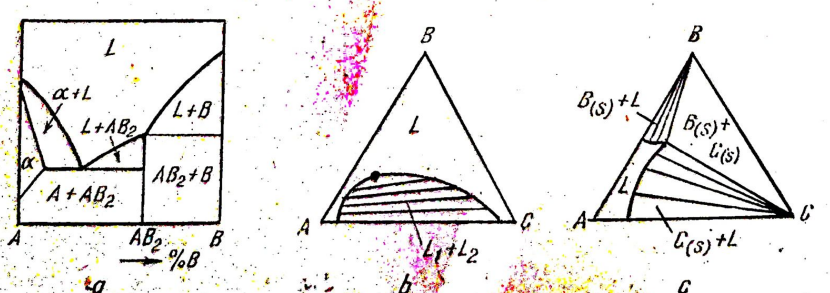


Fig. 6.25.

26. În figura 6.26 este dată o diagramă de faze pentru un sistem binar A-B.
a) Să se numească fazele în toate domeniile diagramei;
b) Să se traseze curbele de răcire pentru un sistem cu compoziția indicată de săgețile (*1*) (*2*) și (*3*).

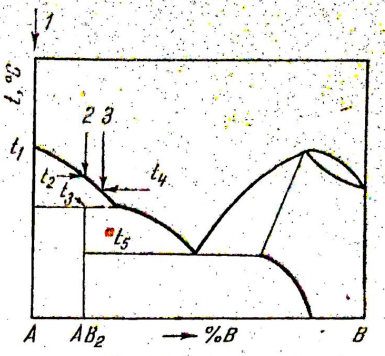


Fig. 6.26.

27. Diagrama de faze a unui sistem format din doi componenți *A* și *B* este de tipul prezentat în figura 6.27.
Să se stabilească:
a) la ce temperatură va începe să fiarbă un amestec de A + B de compoziție 73% molare A;
b) care este compoziția reziduului dacă amestecul de la punctul (*a*) a fost distilat pînă la o temperatură cu 15°C mai ridicată decît cea la care a început fierberea;
c) care este compoziția medie a distilatului obținut la punctul (*b*);

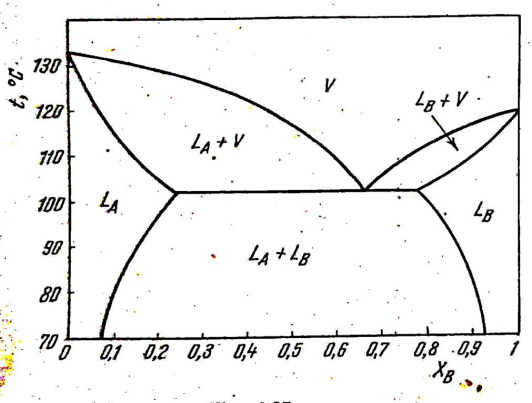


Fig. 6.27.

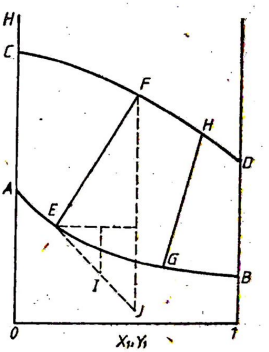


Fig. 6.28.

d) care este temperatura inițială de fierbere și compoziția primei picături de vapori în cazul cînd distilatul de la punctul (*b*) este supus unei redistilări.

28. În figura 6.28 este redată diagrama entalpie-compoziție ($H - X$) pentru un sistem binar cu miscibilitate totală în faza lichidă și de vapori, la presiune constantă $P = 1$ atm. Curba AB reprezintă entalpia fazei lichide la punctul de fierbere în funcție de fracția molară, X_1. Curba CD reprezintă entalpia fazei de vapori, în echilibru cu faza lichidă, ca funcție de Y_1. EF și GH reprezintă izoterme de echilibru („tie-lines" — lichidul de compoziție E este în echilibru cu vaporii de compoziție F). Un amestec lichid cu temperatură și compoziție corespunzătoare punctului I este distilat continuu, obținîndu-se reziduul de compoziție E și vaporii cu compoziția F. Să se demonstreze că segmentul FJ, obținut prin inter-

secția paralelei prin F la ordonată cu dreapta EI, corespunde cantității de căldură necesară obținerii unui mol de vapori. Care este segmentul corespunzător căldurii necesare obținerii unui mol de reziduu?

29. Forța electromotoare a unui element galvanic format dintr-un electrod de Zn (pol negativ, anod) și un aliaj Zn-Cd 76,4% Zn (pol pozitiv, catod) în topitură de $ZnCl_2$ este $E = 2{,}48$ mV la 467°C. Să se determine activitatea și coeficientul de activitate al Zn.

30. Potențialul standard al electrodului de clorură de argint este 0,2223 V, iar al electrodului de argint este 0,7991V. Să se calculeze solubilitatea clorurii de argint în apă la 25°C.

31. Forța electromotoare a pilei:

$$(-)\,Pt,H_2(1\text{ atm})\,|\,HCl\,(m)\,AgCl\,(s)\,|\,Ag\,(+)$$

măsurată la 25°C în funcție de concentrația acidului clorhidric este:

Molalitatea	0,005314	0,008715	0,013407	0,021028	4,0875
F.e.m., V	0,49395	0,46987	0,44899	0,42726	0,12307

Folosind aceste date să se calculeze potențialul standard al electrodului de clorură de argint la 25°C și coeficientul mediu de activitate al soluției de acid clorhidric de concentrație 4,0875 m.

Scanned with OKEN Scanner

7

ECHILIBRUL CHIMIC

7.1. *Se consideră reacția în fază gazoasă*

$$A + B \rightleftharpoons 2C$$

Să se obțină expresia entalpiei libere totale a acestui sistem funcție de avansarea reacției. Să se reprezinte grafic funcția obținută considerînd entalpia liberă a 2 moli C, drept valoare de referință.

Să se arate că funcția prezintă un minim care corespunde echilibrului în reacția dată. Se consideră comportare ideală a gazelor. Inițial se pornește de la un amestec de 1 mol A și 1 mol B. Temperatura este constantă T, iar presiunea $P = 1$ atm.

Rezolvare

Se utilizează următoarea schemă de calcul a echilibrului (în moli):

	A	+ B	⇌ 2C	
Inițial	1	1	0	
Echilibru	$1 - \xi$	$1 - \xi$	2ξ;	$\Sigma n_i = 2$

Fracțiile molare la echilibru sînt:

$$X_A = \frac{1}{2}(1 - \xi), \quad X_B = \frac{1}{2}(1 - \xi) \text{ și } X_C = \xi.$$

Expresia entalpiei libere a sistemului este:

$$g = \sum_{i=1}^{3} n_i \mu_i = \sum_{i=1}^{3} n_i(\mu_i^0 + RT \ln P_i) =$$

$$= \sum_{i=1}^{3} n_i(\mu_i^0 + RT \ln P + RT \ln X_i).$$

Înlocuind și deoarece $P = 1$ atm, se obține:

$$g = n_A\mu_A^0 + n_B\mu_B^0 + n_C\mu_C^0 + RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B + n_C \ln X_C),$$

sau

$$g = (1 - \xi)(\mu_A^0 + \mu_B^0) + 2\xi \cdot \mu_C^0 + 2RT\left[(1 - \xi) \ln \frac{1}{2}(1 - \xi) + \xi \ln \xi\right].$$

Scanned with OKEN Scanner

Rearanjînd şi considerînd valoarea de referinţă $(2\mu_C^0)$, rezultă:

$$g - 2\mu_C^0 = (1-\xi)(\mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_C^0) + 2RT\left[(1-\xi)\ln\frac{1}{2}(1-\xi) + \xi\ln\xi\right],$$

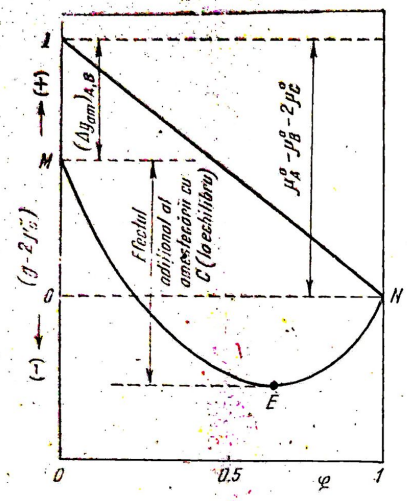


Fig. 7.1.

care constituie expresia cerută.

În figura 7.1 s-a reprezentat grafic funcţia: $(g - 2\mu_C^0) = f(\xi)$.

Deoarece s-a pornit iniţial de la 1 mol A şi 1 mol B, ξ variază între 0 şi 1. Curba cerută este *MEN*. Punctul *M* corespunde valorii $\xi = 0$ şi deoarece

$$(\Delta g_{am})_{A,B} = 2RT\ln\frac{1}{2} < 0$$ se

situează sub valoarea corespunzătoare lui *I* (reactanţi în stare pură, neamestecaţi). Valoarea minimului *E* se obţine din condiţiile:

$$\left[\frac{\partial(g-2\mu_C^0)}{\partial\xi}\right]_{P,T} = 0$$

şi $$\left(\frac{\partial^2(g-2\mu_C^0)}{\partial\xi^2}\right)_{P,T} > 0$$

Astfel: $$\left(\frac{\partial(g-2\mu_C^0)}{\partial\xi}\right)_{P,T} = 2\mu_C^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0 + RT\ln\frac{4\xi^2}{(1-\xi)^2} = 0.$$

$$\left(\frac{\partial^2(g-2\mu_C^0)}{\partial\xi^2}\right)_{P,T} = \frac{2RT}{\xi(1-\xi)} > 0.$$

Prima relaţie se poate scrie şi în forma:

$$\Delta G_T^0 = 2\mu_C^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0 = -RT\ln\frac{4\xi_E^2}{(1-\xi_E)^2} = -RT\ln K_P.$$

De unde rezultă:

$$K_P = \frac{4\xi_E^2}{(1-\xi_E)^2} \quad \text{şi} \quad \xi_E = \frac{\sqrt{K_P}}{2+\sqrt{K_P}}$$

Forma curbei *MEN* este determinată de al doilea termen din relaţia pentru $(g - 2\mu_C^0)$ care reprezintă efectul amestecării. Dacă acest termen nu ar apărea, reprezentarea funcţiei $(g - 2\mu_C^0)$ ar fi dreapta *IN*.

Valorile funcţiei $(g - 2\mu_C^0)$ în punctele $\xi = 0$ şi $\xi = 1$ sînt:

$$g - 2\mu_C^0 = \mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_C^0 + 2RT\ln\frac{1}{2} \text{ (punctul } M),$$

Scanned with OKEN Scanner

(deoarece $\lim_{\xi \to 0} \xi \ln \xi = 0$)

și $g - 2\mu_O^0 = 0$ (punctul P)

(deoarece $\lim_{\xi \to 1} (1 - \xi) \ln \frac{1}{2}(1 - \xi) = 0$).

Semnificația entalpiei libere a reacției (sau a afinității A) rezultă din relația:

$$\Delta G_{P,T} = -A = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial (g - 2\mu_O^0)}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

și este deci panta tangentei într-un punct la curba $g(\xi)$.

Se observă că pe ramura ME panta tangentelor este negativă, deci $\Delta G_{P,T} < 0$ sau $A > 0$.

Pe ramura EN panta tangentelor este pozitivă, deci $\Delta G_{P,T} > 0$ sau $A < 0$.

În punctele $\xi = 0$ și $\xi = 1$ se obțin valorile $\Delta G_{P,T} = -A = -\infty$ și respectiv $\Delta G_{P,T} = -A = +\infty$.

În punctul E tangenta este orizontală, deci $\Delta G_{P,T} = -A = 0$ ceea ce corespunde criteriului de echilibru termodinamic.

7.2. *Pentru reacția:*

(1) $$SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

la temperatura de 500°C, constanta de echilibru, K_P are valoarea 85 pentru presiuni parțiale exprimate în atm.

a) Să se scrie expresia lui K_P și K_c.

b) Să se calculeze K_P, în mm Hg.

c) Să se calculeze K_c la 500°C.

d) Pentru reacția

(2) $$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g).$$

la aceeași temperatură, 500°C, să se scrie expresiile pentru K_P și K_c și să se calculeze valorile lor.

Rezolvare

a) $(K_P)_1 = \dfrac{(P_{SO_3})}{(P_{SO_2})(P_{O_2})^{1/2}}$; $(K_c)_1 = \dfrac{C_{SO_3}}{C_{SO_2} \cdot C_{O_2}^{1/2}}$.

b) $(K_P)_1 = \dfrac{85}{\sqrt{760}} = 3{,}09\ (\text{mm Hg})^{-1/2}$.

c) $(K_P)_1 = (K_c)_1 (RT)^{\Delta\nu}$,

$$(K_c)_1 = \frac{K_P}{(RT)^{\Delta\nu}} = \frac{85}{(0{,}082 \cdot 773)^{-1/2}} = 676\ \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2}.$$

d) $(K_P)_2 = \dfrac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 (P_{O_2})} = (K_P)_1^2 = (85)^2 = 7\,725\ \text{atm}^{-1}$,

$$(K_c)_2 = \frac{C_{SO_3}^2}{C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}} = (K_c)_1^2 = 4{,}85 \cdot 10^5 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}.$$

Scanned with OKEN Scanner

7.3. *Să se calculeze constanta de echilibru K_P, pentru reacția:*

$$2Na(g) \rightleftharpoons Na_2(g)$$

la temperatura de 1482,53 K și presiune totală de 10 atm. Se cunosc concentrațiile de echilibru, în procente de masă: 71,3% Na(g) și 28,7% $Na_2(g)$.

Rezolvare

Constanta de echilibru K_P este egală cu:

$$K_P = \frac{p_{Na_2}}{p_{Na}^2} = K_x p^{\Delta\nu} = \frac{X_{Na_2}}{X_{Na}^2} p^{\Delta\nu}.$$

Numerele de moli din fiecare component sînt: $n_{Na} = 3{,}103$; $n_{Na_2} = 0{,}624$.
Fracțiile molare corespunzătoare sînt: $X_{Na} = 0{,}832$; $X_{Na_2} = 0{,}168$.

Atunci: $K_P = 0{,}024$.

7.4. *Să se calculeze presiunea bioxidului de carbon în echilibru cu sistemul* $Cu\text{-}Cu_2O\text{-}C$ *la 527°C. Se cunosc următoarele date:*

$$2Cu_2O(s) \rightleftharpoons 4Cu(s) + O_2(g); \qquad \Delta G^0_{800} = 55{,}6 \text{ kcal.}$$

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \qquad \Delta G^0_{800} = -94{,}3 \text{ kcal.}$$

Rezolvare

Prin adunarea celor două reacții date se obține:

$$2Cu_2O(s) + C(s) \rightleftharpoons 4Cu(s) + CO_2(g); \qquad \Delta G^0_{800} = -38{,}7 \text{ kcal.}$$

Constanta de echilibru a reacției este: $K_P = P_{CO_2}$.
Din relația entalpiei libere standard:

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_P$$

se obține: $\ln P_{CO_2} = \frac{38\,700}{1{,}987 \cdot 800} = 24{,}3$ și $P_{CO_2} = 3{,}95 \cdot 10^{10}$ atm.

7.5. *Să se stabilească dependența de temperatură a entalpiei libere standard și a constantei de echilibru pentru reacția:*

(1) $$MnO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Mn(l) + H_2O(g)$$

cunoscîndu-se variațiile entalpiilor libere standard în funcție de temperatură pentru reacțiile:

(2) $MnO(s) \rightleftharpoons Mn(l) + 1/2\ O_2(g)$; $\qquad (\Delta G^0_T)_2 = 95\,400 - 19{,}62\ T$.

(3) $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)$; $\qquad (\Delta G^0_T)_3 = -59\,000 + 13{,}38\ T$.

Rezolvare

Prin adunarea reacțiilor (2) + (3) se obține reacția (1).

Corespunzător: $(\Delta G^0_T)_1 = (\Delta G^0_T)_2 + (\Delta G^0_T)_3 = 36\,400 - 6{,}24\ T$.

Scanned with OKEN Scanner

Din expresia: $\lg K_P = -\dfrac{\Delta G_T^0}{2{,}303\ RT}$,

rezultă dependența cerută pentru constanta de echilibru

$$\lg K_P = -\frac{7\,980}{T} + 1{,}36.$$

7.6. *Să se calculeze temperatura la care se obține siliciul pur din silicat de Ca, prin reducere cu carbon. Se cunosc entalpiile libere standard ale reacțiilor:*

(1) $2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$; $(\Delta G_T^0)_1 = -53\,400 - 41{,}9\ T$,

(2) $Ca_2SiO_4(s) \rightleftharpoons 2CaO(s) + Si(l) + O_2(g)$; $(\Delta G_T^0)_2 = 247\,900 - 47{,}6\ T$.

Se consideră că presiunea oxidului de carbon rezultat din reducere este egală cu 1 atm, *la temperatura cerută.*

Rezolvare

Prin adunarea celor două reacții chimice (1) + (2), se obține:
$2C(s) + Ca_2SiO_4(s) \rightleftharpoons 2CaO(s) + Si(l) + 2CO(g)$ și corespunzător

$$\Delta G_T^0 = 194\,500 - 89{,}5\ T.$$

Deoarece, $K_P = P_{CO}^2 = 1$, temperatura cerută se obține pentru:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P = 0.$$

Atunci: $194\,500 - 89{,}5\ T = 0$ și $T = \dfrac{194\,500}{89{,}5} = 2\,173$ K.

7.7. *Presiunea vaporilor de apă în echilibru cu un amestec de* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ *(s) și* $CuCl_2 \cdot H_2O$ *(s) este* 0,32 atm *la* 353 K *și respectiv* 0,049 atm *la* 291 K.

a) Să se scrie expresia constantei de echilibru K_P.

b) Să se calculeze valorile constantei de echilibru, K_P, *la cele două temperaturi.*

c) Să se determine dacă $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ *(s) este stabil la* 291 K *în contact cu aerul, care prezintă o umiditate relativă de* 75%.
Presiunea de vapori a apei la 291 K *este* 15,5 mm Hg.

Rezolvare

a) Echilibrul poate fi scris:

$$CuCl_2 \cdot 2H_2O(s) \rightleftharpoons CuCl_2 \cdot H_2O(s) + H_2O(g)$$

și $K_P = P_{H_2O}$.

b) La temperatura de 353 K; $K_P = 0{,}32$,
iar la temperatura de 291 K; $K_P = 0{,}049$.

c) 15,5 mm Hg = 0,0195 atm.
Umiditatea relativă a aerului fiind 75% presiunea de vapori a apei va fi $P_{H_2O} = 0{,}75 \cdot P_{H_2O} = 0{,}75 \cdot 0{,}0195 = 0{,}0146$ atm.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece 0,049 atm > 0,0146 atm, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ nu este stabil la 291 K în condițiile date.

7.8. *Să se calculeze constanta de echilibru la* 1 873 K *pentru reacția care are loc în* Fe *topit:*

$$2[Al] + 3[O] \rightleftharpoons Al_2O_3(s)$$

în care parantezele mari [ ] *semnifică substanțe dizolvate (în* Fe*). Se cunosc dependențele de temperatură ale entalpiei libere standard pentru procesele:*

$Al_2O_3(s) \rightleftharpoons 2(Al) + 1{,}5\ O_2(g)$; $\quad \Delta G_T^0 = 386\,250 - 66{,}45\ T.$

$2(Al) \rightleftharpoons 2[Al]$; $\quad \Delta G_T^0 = -23\,400 - 15{,}40\ T.$

$1{,}5\ O_2(g) \rightleftharpoons 3[O]$; $\quad \Delta G_T^0 = -83\,880 - 1{,}89\ T.$

Parantezele mici semnifică fază lichidă pură.

Rezolvare

Pentru reacția de oxidare a aluminiului dizolvat în fier, constanta de echilibru este:

$$K_a = \frac{a_{Al_2O_3}}{a^2_{[Al]} a^3_{[O]}}.$$

Deoarece Al_2O_3 este în fază pură, $a_{Al_2O_3} = 1$,

atunci: $K_a = \dfrac{1}{a^2_{[Al]} a^3_{[O]}}$.

Prin adunarea reacțiilor date și înmulțire cu (−1) se obține reacția primă. Corespunzător rezultă $\Delta G_T^0 = -278\,970 + 83{,}7\ T$. Din relația: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$,

se obține: $\lg K_a = \dfrac{61\,000}{T} - 18{,}3.$

La 1 873 K rezultă $K_a = 2 \cdot 10^{14}$.

Observație. Simbolurile în [ ] sau ( ) se utilizează în special în literatura chimiei fizice metalurgice, având avantajul simplității față de o notație de exemplu de forma:

2Al (dizolvat în Fe) + 3O (dizolvat în Fe) $\rightleftharpoons Al_2O_3(s)$.

Menționăm și utilizarea simbolurilor < > pentru faze solide pure. De exemplu:

$2[Al] + 3[O] \rightleftharpoons <Al_2O_3>$

În acest caz substanțele aflate fără paranteze sînt în fază gazoasă. Pentru utilizarea acestor simboluri se dau următoarele exemple:

— reacții între gaze: $2H_2 + S_2 \rightleftharpoons H_2S$
— reacții între solide: $2 <CaO> + <SiO_2> \rightleftharpoons <Ca_2SiO_4>$
— reacții între gaze și lichide: $(FeO) \rightleftharpoons (Fe) + 1/2O_2$
— reacții între gaze și solide $<Al_2O_3> \rightleftharpoons 2<Al> + 3/2O_2$
— reacții între solide și lichide: $<Al_4C_3> \rightleftharpoons 4(Al) + 3<C>$
— reacții între gaze, lichide și solide $<MnO> \rightleftharpoons (Mn) + 1/2O_2$
— reacții în care sînt implicate substanțe dizolvate în Fe:

$$[FeO] + [Mn] \rightleftharpoons <MnO> + (Fe)$$

Scanned with OKEN Scanner

7.9. *Să se calculeze concentrația minimă de mangan din fier (considerînd că fierul formează o soluție ideală cu manganul) care este capabilă să se oxideze simultan cu 1% (masă) siliciu din fier, la 1873 K, pentru a forma un oxid pur. Se dau entalpiile libere standard pentru reacțiile chimice:*

(1) $[Si] + O_2(1\ atm) \rightleftharpoons SiO_2(s)$; $\Delta G_T^0 = -217\,570 + 48{,}79\,T$.

(2) $2[Mn] + O_2(1\ atm) \rightleftharpoons 2MnO(s)$; $\Delta G_T^0 = -190\,800 + 39{,}25\,T$.

Parantezele drepte semnifică substanțe dizolvate (în Fe).

Coeficientul de activitate al siliciului dizolvat în fier la 1873 K *este* $\gamma_{[Si]} = 0{,}0174$.

Rezolvare

Pentru o reacție de tipul:

$2[M] + O_2$ (1 atm) $\rightleftharpoons 2MO$ (s) variația entalpiei libere de reacție, $\Delta G_{P,T}$ este egală cu:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_{MO}^2}{a_{[M]}^2 a_{O_2}}.$$

Considerînd $a_{O_2} = P_{O_2} = 1$ și $a_{MO} = 1$ (în cazul formării unui oxid în stare pură) se poate scrie:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{1}{a_{[M]}^2} = \Delta G_T^0 - 2RT \ln a_{[M]}.$$

Deci, în cazul oxidării a 1% siliciu conținut în fier variația entalpiei libere a reacției este:

$$(\Delta G_{P,T})_{Si} = -217\,570 + 48{,}79\,T - RT \ln a_{Si}.$$

Pentru 1% Si dizolvat în fier: $X_{Si} = 0{,}02$.
La 1873 K rezultă: $(\Delta G_{P,T})_{Si} = -96\,900$ cal.

În cazul oxidării manganului, din datele problemei se știe că $a_{Mn} = X_{Mn}$.

$$(\Delta G_{P,T})_{Mn} = -190\,800 + 39{,}25\,T - 2RT \ln X_{Mn}.$$

Siliciul și manganul se vor oxida simultan dacă:

$$(\Delta G_{P,T})_1 = (\Delta G_{P,T})_2 = -96\,900 \text{ cal}.$$

Deci: $\lg X_{Mn} = -1{,}17$ și $X_{Mn} = 0{,}067$, ceea ce reprezintă o concentrație de 6,7% Mn în fier.

În concluzie, o probă de aliaj de fier cu mangan ce conține (masă) 1% Si, se oxidează la 1 873 K de la un conținut mai mare de 6,7% (moli) Mn.

7.10. *Din studiul la temperatură constantă a diferite combinații ale presiunilor parțiale de echilibru pentru reacția:*

$$\frac{2}{3}\,Bi(l) + \frac{1}{3}\,BiI_3(g) \rightleftharpoons BiI(g)$$

Scanned with OKEN Scanner

s-a constatat că dependența logaritmilor presiunilor parțiale la echilibru, $\lg P_{BiI_3} = f(\lg P_{BiI})$ *este liniară. Presiunea de vapori a* Bi(*l*) *este neglijabilă, iar gazele se comportă ideal.*

a) Să se explice existența dependenței liniare obținute experimental.

b) Să se calculeze panta dreptei și să se explice semnificația ei fizică.

Rezolvare

a) Deoarece constanta de echilibru este:

$$K_P = \frac{P_{BiI}}{(P_{BiI_3})^{1/3}} = constant, \text{ la } T = constant$$

Se poate scrie:

$$\lg K_P = \lg P_{BiI} - \frac{1}{3} \lg P_{BiI_3},$$

sau

$$\lg P_{BiI_3} = 3 \lg P_{BiI} - 3 \lg K_p,$$

care este ecuația unei drepte ($y = mx + n$).

b) Panta dreptei este:

$$\frac{d\lg P_{BiI_3}}{d\lg P_{BiI}} = 3,$$

ea reprezintă raportul coeficienților stoechiometrici ai celor două substanțe în reacția dată.

7.11. *Să se calculeze constanta de echilibru* K_P *pentru sinteza metanolului din* CO *și* H_2 *la* 300°C, *dacă se pornește de la cantități stoechiometrice și se obține un grad de conversie a* H_2 *de* 30%. *Presiunea totală este* 100 atm.

Rezolvare

Reacția $CO\,(g) + 2H_2\,(g) \rightleftharpoons CH_3OH\,(g)$ este utilizată industrial pentru obținerea CH_3OH în prezența unui catalizator mixt din oxid de crom și oxid de zinc.

Pentru rezolvarea unor probleme de acest tip se folosește următorul procedeu. Sub reacția chimică se scriu cantitățile inițiale, în cazul acesta 1 mol CO și 2 moli H_2. În rîndul următor se dau cantitățile la echilibru. Dacă H_2 e convertit 30%, aceasta înseamnă 0,6 moli, deci rămîn nereacționați 1,4 moli H_2. Cei 0,6 moli H_2 reacționați necesită, conform reacției, 0,3 moli CO și conduc la formarea a 0,3 mol CH_3OH. În sistem mai rămîn 0,7 mol CO nereacționați.

Se poate deci scrie:

	CO	$+ 2H_2$	$\rightleftharpoons CH_3OH$	
Inițial	1 mol	2 mol	0 mol	
Echilibru	0,7 mol	1,4 mol	0,3 mol	$\Sigma n_i = 2{,}4$ mol.

Scanned with OKEN Scanner

Se pot calcula presiunile parțiale:

$$P_{CO} = X_{CO}P = 29{,}16 \text{ atm}, \quad P_{H_2} = X_{H_2}P = 58{,}33 \text{ atm},$$

$$P_{CH_3OH} = X_{CH_3OH}P = 12{,}50 \text{ atm}.$$

Constanta de echilibru $K_P = \dfrac{P_{CH_3OH}}{P_{CO}P_{H_2}^2} = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$.

7.12. *La temperatura de* 910 K *variația de entalpie liberă standard pentru reacția:* $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$ *este* 5,4 kcal. *Să se calculeze:*

a) constanta de echilibru K_P *la temperatura dată;*

b) conținutul de hidrogen în amestecul de echilibru, la o presiune totală de 1 atm, *în procente molare.*

Rezolvare

a) $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P$.

$$\lg K_P = -\frac{\Delta G_T^0}{2{,}303\ RT} = \frac{-5\,400}{2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 910} = -1{,}3.$$

$$K_P = 5 \cdot 10^{-2}.$$

b) Dacă se notează cu ξ, avansarea reacției, numărul de moli din fiecare substanță, inițial și la echilibru este:

	$C_2H_6 \rightleftharpoons$	$C_2H_4 +$	H_2	
Inițial	1	0	0	
Echilibru	$1 - \xi$	ξ	ξ	$\sum n_i = 1 + \xi$

Constanta de echilibru K_P este egală cu:

$$K_P = K_X P^{\Delta\nu} = \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} P = 5 \cdot 10^{-2} \text{ și } \xi = 0{,}218 \text{ mol}.$$

Conținutul de hidrogen în amestecul de echilibru este 17,9% molare.

7.13. *Să se calculeze compoziția la echilibru în procente molare pentru reacția:*

(1) $$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

la 1 000 K, *dacă reacționează inițial volume egale de* CO *și* H_2O. *Se dau valorile constantelor de disociere a apei:* $1{,}06 \cdot 10^{-10}$ *și a bioxidului de carbon:* $6{,}2 \cdot 10^{-11}$, *în aceleași condiții de presiune și temperatură.*

Rezolvare

Reacțiile de disociere a apei și bioxidului de carbon și expresiile constantelor de disociere sînt:

(2) $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + 1/2O_2(g)$; $(K_P)_2^2 = \dfrac{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{H_2O}^2}$

(3) $CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + 1/2O_2(g)$; $(K_P)_3^2 = \dfrac{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{CO_2}^2}$.

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de echilibru a reacției date este:

$$(K_P)_1 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}.$$

Se observă că reacția dată se obține din reacțiile de disociere prin scădere ((1) = (2) − (3)).

Aceiași operație trebuie efectuată cu entalpiile libere standard:

$$(\Delta G_T^0)_1 = (\Delta G_T^0)_2 - (\Delta G_T^0)_3,$$

sau $RT \ln (K_P)_1 = RT \ln (K_P)_2 - RT \ln (K_P)_3$.

Rezultă: $(K_P)_1 = \frac{(K_P)_2}{(K_P)_3} = \frac{1{,}06 \cdot 10^{-10}}{0{,}62 \cdot 10^{-10}} = 1{,}72.$

Utilizînd schema de calcul obișnuită cu ξ ca variabilă și deoarece $\Delta\nu = 0$:

$$(K_P)_1 = (K_n)_1 = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = 1{,}72 \text{ și } \xi = 0{,}57.$$

Compoziția de echilibru în procente molare este:

$$X_{H_2} = X_{CO_2} = \frac{0{,}57}{2} = 0{,}285 = 28{,}5\%.$$

$$X_{CO} = X_{H_2O} = \frac{0{,}43}{2} = 0{,}215 = 21{,}5\%.$$

7.14. *Constanta de echilibru, K_P pentru reacția:*

$$HD\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons H_2\,(g) + HDO\,(g)$$

este 2,6 *la* 100°C. *Conținutul de* HD *în hidrogenul natural este aproximativ* 0,0298% *(procente molare).*

a) Să se calculeze fracțiunea de HD *care rămîne în cantitatea inițială de hidrogen natural, după ce echilibrul a fost atins, la temperatura dată, dacă amestecul inițial conține* H_2 *natural și* H_2O *(g) fiecare la presiunea parțială* 0,5 atm.

b) Dacă hidrogenul natural tratat astfel este recirculat în aceleași condiții, ce fracțiune din cantitatea inițială de 0,0298% HD *va rămîne?*

Rezolvare:

a) Deoarece $\Delta\nu = 0$ *calculul se poate face direct în presiuni.* Presiunile parțiale pentru gazele ce participă la reacție sînt:

— *Inițial:* $P_{H_2O} = 0{,}5$ atm; $P_{HD} = 0{,}5 \cdot 2{,}98 \cdot 10^{-4} = 1{,}49 \cdot 10^{-4}$ atm.

$$P_{H_2} = 0{,}5 - 0{,}5 \cdot 2{,}98 \cdot 10^{-4} \approx 0{,}5 \text{ atm}; \quad P_{HDO} = 0.$$

— *La echilibru*, notînd P_X, presiunea HDO format

$$P_{H_2O} = 0{,}5 - P_X \approx 0{,}5 \text{ atm}; \quad P_{HD} = 1{,}49 \cdot 10^{-4} - P_X$$

$$P_{H_2} = 0{,}5 + P_X \approx 0{,}5 \text{ atm}; \; P_{HDO} = P_X.$$

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de echilibru este:

$$K_P = \frac{P_{H_2} \cdot P_{HDO}}{P_{HD} \cdot P_{H_2O}} = \frac{P_x}{1{,}49 \cdot 10^{-4} - P_x} = 2{,}6.$$

Rezultă: $P_x = 1{,}08 \cdot 10^{-4}$ atm. Presiunea parțială a HD nereacționat este de $0{,}41 \cdot 10^{-4}$ atm. Fracțiunea de HD rămasă nereacționată este $0{,}41 \cdot 10^{-4} / 1{,}49 \cdot 10^{-4} = 0{,}275$.

b) În cazul recirculării hidrogenului, notînd P'_x presiunea parțială a HDO format la a doua tratare, se obține:

$$K_P = \frac{P'_x}{0{,}41 \cdot 10^{-4} - P'_x} = 2{,}6 \text{ și } P'_x = 0{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ atm.}$$

Fracțiunea de HD rămasă nereacționată este: $(0{,}41 \cdot 10^{-4} - 0{,}3 \cdot 10^{-4}) / 1{,}49 \cdot 10^{-4} = 0{,}074$.

7.15. *Oxidul de zinc este menținut în contact cu oxidul de carbon la* 1 300 K *și presiunea totală de* 1 atm, *pînă cînd reacția:*

$$ZnO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Zn(g) + CO_2(g)$$

atinge echilibrul. Densitatea amestecului gazos rezultat este 0,344 $g \cdot l^{-1}$. *Să se calculeze:*

a) Masa molară aparentă a amestecului gazos, considerînd comportare ideală.

b) Fracțiunea din cantitatea inițială de CO care reacționează cu oxidul de zinc.

c) Constanta de echilibru, K_P pentru reacția dată.

Rezolvare

a) Din ecuația de stare a gazelor ideale:

$$PV = RT \text{ sau } P\frac{M}{\rho} = RT; \quad M = 36{,}97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Numărul de moli la echilibru este:

$$ZnO\,(s) + CO\,(g) \rightleftharpoons Zn(g) + CO_2(g)$$

Inițial	n_0	n_0	0	0	
Echilibru	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	$\sum n_i^g = n_0 + \xi$.

Masa totală a amestecului gazos este:

$$g = (n_0 - \xi)\,28{,}01 + \xi \cdot 65{,}37 + \xi \cdot 44{,}01 = 28{,}01 \cdot n_0 + 81{,}37\,\xi,$$

în care: 28,01, 65,37 și 44,01 reprezintă respectiv masele molare ale gazelor: CO, Zn și CO_2.

Atunci masa molară aparentă este:

$$M = \frac{g}{\sum n_i^g} = \frac{28{,}01 n_0 + 81{,}37\xi}{n_0 + \xi} = \frac{28{,}01 + 81{,}37\frac{\xi}{n_0}}{1 + \frac{\xi}{n_0}} = 36{,}7.$$

Scanned with OKEN Scanner

Se obține fracțiunea de CO reacționată, gradul de conversie η:

$$\eta = \frac{\xi}{n_0} = 0{,}194.$$

c) Constanta de echilibru este:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{Zn}}{P_{CO}},$$

Presiunile parțiale sînt:

$$P_{CO_2} = P_{Zn} = \frac{\xi}{n_0 + \xi} P = \frac{\eta}{1 + \eta} P = \frac{0{,}194}{1 + 0{,}194} = 0{,}162 \text{ atm.}$$

$$P_{CO} = \frac{n_0 - \xi}{n_0 + \xi} P = \frac{1 - \eta}{1 + \eta} P = \frac{1 - 0{,}194}{1 + 0{,}194} = 0{,}675 \text{ atm.}$$

Rezultă: $K_p = 3{,}9 \cdot 10^{-2}$.

7.16. *În reacția:* $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(s) + 2D(g)$ A, B, și D *sînt gaze ideale. C are o presiune de vapori foarte mică și un volum neglijabil. Se consideră următoarele procese la temperatură constantă;*

a) A și B sînt introduse într-un vas pînă cînd presiunile lor parțiale, înainte ca C și D să se formeze, ajung la 1 atm *fiecare. La echilibru, la o presiune totală de* 2 atm, 75% *din cantitatea de A inițială rămîne nereacționată. Să se calculeze presiunile parțiale ale componenților la echilibru și constanta de echilibru* K_p.

b) A și B sînt introduse într-un vas de volum constant pînă cînd presiunile lor parțiale ajung fiecare la 1 atm, *înainte ca C și D să se formeze. Să se calculeze presiunile parțiale ale componenților la echilibru.*

c) Să se explice rezultatele obținute în cele două cazuri.

Rezolvare

a)

	$A(g)$	$+ 2B(g)$	$\rightleftharpoons C(s)$	$+ 2D(g)$	
Inițial	n_0	n_0	0	0	
Echilibrul	$n_0(1-\eta)$	$n_0(1-2\eta)$	$2n_0\eta$	$2n_0\eta$	$\Sigma n_i^e = n_0(2-\eta)$.

Dar: $1 - \eta = 0{,}750$, deci $\eta = 0{,}25$.

Presiunile parțiale ale componenților sînt:

$$P_A = \frac{n_0(1-\eta)}{n_0(2-\eta)} P = \frac{0{,}75}{1{,}75} 2 = 0{,}858 \text{ atm.}$$

$$P_B = \frac{n_0(1-2\eta)}{n_0(2-\eta)} P = \frac{0{,}5}{1{,}75} 2 = 0{,}571 \text{ atm.}$$

$$P_D = \frac{n_0(2\eta)}{n_0(2-\eta)} P = \frac{0{,}5}{1{,}75} 2 = 0{,}571 \text{ atm.}$$

$$K_p = \frac{P_D^2}{P_A \cdot P_B^2} = \frac{0{,}571^2}{0{,}858 \cdot (0{,}571)^2} = 1{,}17 \text{ atm.}$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Deoarece volumul este constant presiunile parțiale sînt:

$$P_D = n_D \frac{RT}{v} = 2n_0\eta \frac{RT}{v}; \quad P_A = n_A \frac{RT}{v} = n_0(1-\eta)\frac{RT}{v}.$$

$$P_B = n_B \frac{RT}{v} = n_0(1-2\eta)\frac{RT}{v}.$$

În starea inițială: $P_A = n_0 \frac{RT}{v} = 1$ atm.

Atunci presiunile parțiale la echilibru devin:

$$P_D = 2\eta, \; P_A = 1-\eta \text{ și } P_B = 1-2\eta.$$

Din expresia constantei de echilibru:

$$K_P = \frac{4\eta^2}{(1-\eta)(1-2\eta)^2} = 1{,}17,$$

se obține $\eta = 0{,}242$ și $P_D = 0{,}484$ atm.

$$P_A = 0{,}758; \quad P_B = 1{,}516 \text{ atm.}$$

c) În cazul (*a*) presiunea totală este constantă 2 atm. În cazul (*b*) presiunea totală la echilibru este mai mică decît cea inițială deoarece la volum constant numărul de moli total scade cînd reacția are loc de la stînga la dreapta (3 moli de gaz trec în 2 moli). Reacția este însă favorizată de creșterea presiunii, deci este de așteptat ca presiunea parțială a lui D să fie mai mare în cazul (*a*).

7.17. *Se dau următoarele echilibre generale de disociere*

a) $A_2 \rightleftarrows 2A$ *d)* $2A \rightleftarrows 3B + C$

b) $A \rightleftarrows B + C$ *e)* $A \rightleftarrows B + 1/2\, C$

c) $2A \rightleftarrows 2B + C$

Să se exprime constantele de echilibru în fiecare caz, în funcție de gradul de disociere $\alpha (0 \leqslant \alpha \leqslant 1)$. *Să se obțină expresiile simplificate pentru* K_P *dacă* $\alpha \ll 1$.

Rezolvare

Constanta de echilibru K_P este: $K_P = K_X \cdot P^{\Delta\nu}$.

a) α *fiind gradul de disociere*, va reprezenta numărul de moli de A_2 care se descompun la echilibru, raportat la numărul inițial de moli de A_2. Considerînd inițial 1 mol de A_2 se obține:

	$A_2 \rightleftarrows$	$2A$	
Inițial	1	0	
Echilibru	$1-\alpha$	2α	$\Sigma n_i = 1 + \alpha.$

Scanned with OKEN Scanner

Atunci fracțiile molare sînt:

$$X_{A_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}; \quad X_A = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

$$\text{și} \quad K_X = \frac{X_A^2}{X_{A_2}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}.$$

Rezultă: $K_P = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$ deoarece $\Delta\nu = 1$.

Pentru $\alpha \ll 1$ relația lui K_P devine: $K_P \cong 4\alpha^2 P$.

b) Analog:

	A	$\rightleftharpoons$	B	$+$	C	
Inițial	1		0		0	
Echilibru	$1-\alpha$		α		α	$\sum n_i = 1+\alpha$

$$K_P = \frac{X_B \cdot X_C}{X_A} \cdot P = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P.$$

Pentru $\alpha \ll 1$ rezultă $K_P \cong \alpha^2 P$.

c)

	$2A$	$\rightleftharpoons$	$2B$	$+$	C	
Inițial	2		0		0	
Echilibru	$2(1-\alpha)$		2α		α	$\sum n_i = 2+\alpha$

$$K_P = \frac{X_B^2 \cdot X_C}{X_A^2} P = \frac{\left(\frac{2\alpha}{2+\alpha}\right)^2 \frac{\alpha}{2+\alpha}}{\left(\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}\right)^2} P = \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2} P.$$

Pentru $\alpha \ll 1$ rezultă $K_P \cong \frac{\alpha^3}{2} P$.

Același rezultat se obține folosind schema:

	$2A$	$\rightleftharpoons$	$2B$	$+$	C	
Inițial	1		0		0	
Echilibru	$1-\alpha$		α		$\frac{\alpha}{2}$	$\sum n_i = 1+\frac{\alpha}{2} = \frac{2+\alpha}{2}$

Scanned with OKEN Scanner

d)

	$2A$	$\rightleftharpoons 3B$	$+ C$	
Inițial	2	0	0	
Echilibru	$2(1-\alpha)$	3α	α	$\sum n_i = 2(1+\alpha).$

$$K_P = \frac{X_B^3 \cdot X_C}{X_A^2} \cdot p^2 = \frac{\frac{3\alpha^2}{2(1-\alpha)^2} \cdot \frac{\alpha}{2(1+\alpha)}}{\left(\frac{2(1-\alpha)}{2(1+\alpha)}\right)^2} = \frac{27\alpha^4}{16(1-\alpha^2)^2} p^2.$$

Pentru $\alpha \ll 1$, $K_P \cong \frac{27}{16}\alpha^4 p^2$.

c)

	$A \rightleftharpoons$	B	$+ 1/2\ C$	
Inițial	1	0	0	
Echilibru	$1-\alpha$	α	$(1/2)\cdot\alpha$	$\sum n_i = 1 + (1/2)\cdot\alpha = \frac{2+\alpha}{2}.$

$$K_P = \frac{X_B \cdot X_C^{1/2}}{X_A} P^{1/2} = \frac{\frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot \left(\frac{\alpha}{2+\alpha}\right)^{1/2}}{\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}} = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}} P^{1/2}.$$

Pentru $\alpha \ll 1$, $K_P \cong \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}} P^{1/2}$.

7.18. *Să se calculeze compoziția de echilibru a amestecului gazos ce se formează la disocierea bioxidului de carbon la* 1 827°C, *la presiunea totală de* 1 atm, *conform reacției*:

$$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g); \quad K_P = 10^{-5}.$$

Rezolvare

Constanta de echilibru a reacției date este:

$$K_P = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{CO}^2} = 10^{-5}.$$

Notînd cu α gradul de disociere, și aplicînd relația obținută la punctul *(c)* problema **7.17**

$$K_P = \frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2} \cdot P = 10^{-5} \text{ și } \alpha = 0{,}0275.$$

Compoziția amestecului la echilibru (în fracții molare) este:

$$X_{CO_2} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} = \frac{2(1-0{,}0275)}{2+0{,}0275} = 0{,}960.$$

$$X_{CO} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} = 0{,}027.$$

$$X_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} = 0{,}013.$$

Scanned with OKEN Scanner

7.19. *La temperatura de* 300 K, *substanța* A *se găsește în stare cristalină, iar elementul* B *și compusul* AB_2 *se comportă ca gaze ideale. Substanța* B *este în stare cristalină până la* 100 K, *temperatură la care sublimează cu o variație de entalpie egală cu* 2 000 cal · mol^{-1}. *Pentru* B, *capacitatea calorică pe domeniul* 0—100 K *este dată de funcția:*

$$(C_P^0)_B^s = 2{,}5 \cdot 10^{-4} T^3 - 2{,}4 \cdot 10^{-10} T^6, \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

iar peste 100 K, $(C_P^0)_B^g = 6{,}00$ cal · mol^{-1} · K^{-1}. *Entalpiile de formare și entropiile absolute la* 300 K *pentru* A *și* AB_2 *sînt date în tabelul* 7.1.

Tabelul 7.1

Substanța	$(\Delta H_{300}^0)^f$, kcal · mol^{-1}	S_{300}^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}
A(c)	−10	15
$AB_2(g)$	−41	55

a) Să se calculeze entropia absolută pentru B(g) *la* 300 K.
b) Să se calculeze variația de entalpie liberă standard, ΔG_{300}^0 *și constanta de echilibru* K_P *la* 300 K *pentru reacția:*

$$A(s) + 2B(g) = AB_2(g)$$

c) Un mol de substanță AB_2 *și* 1 mol *de substanță* B *sînt introduse într-un vas în care se află* n_0 *moli* A (*s*). *La echilibru se obțin* 1,1 moli *de* AB_2. *Presiunea de vapori pentru* A *considerîndu-se neglijabilă, să se calculeze presiunea totală a amestecului la echilibru.*

Rezolvare

a) Se știe că $S_T^0 = S_0^0 + \int_0^T \frac{C_P^0}{T} \mathrm{d}T$.

Dar $S_0^0 = 0$ pentru B în stare cristalină. Deci:

$$(S_{300}^0)_B = \int_0^{100} \frac{(C_P^0)_B^s}{T} \mathrm{d}T + \frac{\Delta H_{subl}}{T_{subl}} + \int_{100}^{300} \frac{(C_P^0)_B^g}{T} \mathrm{d}T = 69{,}9 \text{ cal} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$$

b) Pentru reacția $A(s) + 2B(g) \rightleftharpoons AB_2(g)$
variația de entalpie la 300 K este:

$$\Delta H_{300}^0 = (\Delta H_{300}^0)_{AB_2}^f - (\Delta H_{300}^0)_A^f = -41 + 10 = 31 \text{ kcal}.$$

Variația de entropie este: $\Delta S_{300}^0 = -99{,}8$ cal · K^{-1}.
Atunci variația entalpiei libere standard rezultă:

$$\Delta G_{300}^0 = \Delta H_{300}^0 - T\,\Delta S_{300}^0 = -31\,000 + 300 \cdot 99{,}8 = -1\,060 \text{ cal}.$$

Din relația: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P$ se obține $K_P = 5{,}92$.

c) Se aplică schema de calcul:

	$A(s)$	$+$	$2B(g)$	$\rightleftharpoons$	$AB_2(g)$	
Inițial	n_0		1		1	
Echilibru	$n_0 - \xi$		$1 - 2\xi$		$1 + \xi$	$\sum n_i^f = 2 - \xi$.

Dar: $1 + \xi = 1{,}1$ și $\xi = 0{,}1$.

Scanned with OKEN Scanner

Presiunile parțiale sînt:

$$P_{AB_2} = \frac{n_{AB_2}}{\sum n_i^g} P = \frac{1,1}{1,9} P; \quad P_B = \frac{n_B}{\sum n_i^g} P = \frac{0,8}{1,9} P.$$

Atunci: $K_P = \dfrac{P_{AB_2}}{P_B^2} = \dfrac{\dfrac{1,1}{1,9}}{\left(\dfrac{0,8}{1,9}\right)^2} P^{-1} = 5,92.$

Rezultă: $P = 0,55$ atm.

7.20. *Constanta de echilibru K_P pentru reacția:*

$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightleftharpoons 3FeO(s) + CO_2(s)$$

la 600°C *este* 1,15. *Să se calculeze compoziția de echilibru, la* 600°C *dacă amestecul inițial conține* 1 mol *de* Fe_3O_4, 2 moli *de* CO, 0,5 moli *de* FeO *și* 0,3 moli *de* CO_2. *Presiunea este menținută constantă,* P = 5 atm.

Rezolvare.

	$Fe_3O_4(s)$	$+ CO(g)$	$\rightleftharpoons 3FeO(s)$	$+ CO_2(g)$	
Inițial	1	2	0,5	0,3	
Echilibru	$1 - \xi$	$2 - \xi$	$0,5 + 3\xi$	$0,3 + \xi$	$\sum n_i^g = 2,3.$

Presiunile parțiale sînt:

$$P_{CO} = \frac{2 - \xi}{2,3} \cdot 5 \text{ atm}; \quad P_{CO_2} = \frac{0,3 + \xi}{2,3} \cdot 5 \text{ atm}.$$

Din: $K_P = \dfrac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \dfrac{(0,3 + \xi)}{(2 - \xi)} = 1,15.$

Se obține: $\xi = 0,93$.

Compoziția amestecului la echilibru, exprimată în număr de moli este:

$$n_{CO_2} = 0,3 + \xi = 1,23, \quad n_{CO} = 2 - \xi = 1,07,$$

$$n_{Fe_3O_4} = 1 - \xi = 0,07 \quad \text{și} \quad n_{FeO} = 0,5 + 3\xi = 3,29 \text{ moli}.$$

7.21. *Echilibrul reacției:*

$$1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

a fost studiat experimental, la presiuni și temperaturi mari de către A. T. Larson. *Pentru un amestec inițial de* 75% *hidrogen și* 25% *azot (procente molare), la temperatura de* 450°C *și* 300 atm *s-a obținut la echilibru un conținut de* 35,82% *amoniac.*

Să se calculeze constanta de echilibru a reacției de sinteză a amoniacului la temperatura de 450°C, *considerînd comportare reală a gazelor. Parametrii critici sînt dați în tabelul* 7.2.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7.2

Substanța	T_c, K	P_c, atm	T_r	P_r	φ
H_2	33,3	12,8	17,5	14,4	1,08
N_2	126,1	33,5	5,7	9	1,14
NH_3	406,6	111,5	1,78	2,7	0,91

Rezolvare

În condițiile de presiune și temperatură date considerînd comportare reală a gazelor, constanta de echilibru va fi dată de relația: $K_f = K_\varphi K_P$,

în care: $$K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{0,5} f_{H_2}^{1,5}} \quad \text{și} \quad K_\varphi = \frac{\varphi_{NH_3}}{\varphi_{N_2}^{0,5} \varphi_{H_2}^{1,5}}.$$

Valorile coeficienților de fugacitate se află cu ajutorul diagramei generalizate (anexa IV). Cu ajutorul parametrilor critici ai gazelor (P_c și T_c) se calculează parametrii reduși P_r și T_r pentru care se citesc coeficienții de fugacitate. Rezultatele obținute sînt date în tabelul 7.2.
Atunci:

$$K_\varphi = \frac{0,91}{1,14^{0,5} \cdot 1,08^{1,5}} = 0,76.$$

Concentrațiile inițiale și la echilibru exprimate în moli sînt:

	$1/2N_2$	+	$3/2\ H_2$	$\rightleftharpoons NH_3$	
Inițial	0,5		1,5	0	
Echilibru	$0,5(1-\xi)$		$1,5(1-\xi)$	ξ	$\sum n_i = 2 - \xi$.

Fracția molară a NH_3 la echilibru este:

$$X_{NH_3} = \frac{\xi}{2-\xi} = 0,3582 \text{ și } \xi = 0,5275.$$

Constanta K_P rezultă:

$$K_P = K_X(P)^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} = \frac{\xi}{(0,5-0,5\xi)^{1/2}(1,5-1,5\xi)^{3/2}} \cdot \left(\frac{300}{2-\xi}\right)^{-1}.$$

Pentru $\xi = 0,5275$ se obține $K_P = 8,934 \cdot 10^{-3}$.
Atunci: $K_f = 0,76 \cdot 8,934 \cdot 10^{-3} = 6,79 \cdot 10^{-3}$.

7.22. *Se consideră echilibrul în fază gazoasă:*

$$A_2(g) \rightleftharpoons 2A(g)$$

a) Să se arate că $\alpha = \left(1 + \frac{4P}{K_P}\right)^{1/2}$, *în care* α *este gradul de disociere pentru* A_2.

Scanned with OKEN Scanner

b) *Să se obțină o ecuație de stare aparentă pentru acest amestec de gaze, folosind* P, V, T, K_P *și* R *presupunînd:*

I — *că masa molară a amestecului este egală cu masa molară a lui* A_2;

II — *că masa molară a amestecului este egală cu aceea a lui* A.

c) *În cazul în care neconsiderînd disocierea s-ar încerca calculul de fugacitate din date* P-V-T, *să se arate că se poate obține o expresie analitică, de calcul a coeficientului de fugacitate* (φ) *numai pe baza presupunerii II și pentru* $P \ll K_P$. *Se folosesc relațiile:*

$$(1+x)^n \cong 1 + nx, \quad |x| \ll 1.$$

$$\int \frac{dx}{x\sqrt{a+bx}} = \frac{1}{\sqrt{a}} \ln\left(\frac{\sqrt{a+bx}-\sqrt{a}}{\sqrt{a+bx}+\sqrt{a}}\right) + C, \ (a>0).$$

Rezolvare

a) *Se aplică schema de calcul cu gradul de disociere* α:

	A_2	$\rightleftharpoons$	$2A$	
Inițial	n_0		0	
Echilibru	$n_0(1-\alpha)$		$2n_0\alpha$	$\sum n_i = n_0(1+\alpha)$.

Presiunile parțiale sînt:

$$P_{A_2} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P; \quad P_A = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} P = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P.$$

Constanta de echilibru K_P este:

$$K_P = \frac{P_A^2}{P_{A_2}} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}.$$

Rezultă:

$$\alpha^2 = \frac{K_P}{K_P + 4P} \text{ și } \alpha = \left(1 + \frac{4P}{K_P}\right)^{1/2}.$$

b) *Ecuația de stare a amestecului este:*

$$v = \frac{nRT}{P} = n_0(1+\alpha)\frac{RT}{P}.$$

I. În acest caz volumul molar al amestecului se obține prin raportare la n_0:

$$V = \frac{v}{n_0} = (1+\alpha)\frac{RT}{P} = \left[1 + \left(1 + \frac{4P}{K_P}\right)^{-1/2}\right]\frac{RT}{P}.$$

II. Deoarece masa molară a lui A este jumătate din cea a lui A_2, volumul molar al amestecului se obține prin raportare la $2n_0$:

$$V = \frac{v}{2n_0} = (1+\alpha)\frac{RT}{2P} = \left[1 + \left(1 + \frac{4P}{K_P}\right)^{-1/2}\right]\frac{RT}{2P}.$$

Scanned with OKEN Scanner

c) Pentru $P \ll K_P$, $\alpha \cong \left(1 - \frac{2P}{K_P}\right)$.

$$V \cong \left(2 - \frac{2P}{K_P}\right)\frac{RT}{mP},$$

în care $m = 1$ sau 2. φ poate fi calculat cu relația (vezi cap. 4):

$$\ln \varphi = \int_0^P \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP = \int_0^P \left[\left(2 - \frac{2P}{K_P}\right)\frac{1}{mP} - \frac{1}{P}\right] dP =$$

$$= \int_0^P \left[-\frac{2}{K_P m} + \left(\frac{2}{m} - 1\right)\frac{1}{P}\right] dP.$$

Integrala se poate rezolva grafic sau numeric pentru orice m.
Analitic soluția e posibilă numai pentru $m = 2$, cînd integrala se reduce la forma simplă:

$$\ln \varphi = \int_0^P \left(-\frac{1}{K_P}\right) dP = -\frac{P}{K_P}.$$

Dacă nu se face simplificarea $\alpha \cong \left(1 - \frac{2P}{K_P}\right)$ atunci:

$$\frac{V}{RT} = \frac{1}{mP} + \frac{1}{mP\sqrt{1 + \frac{4}{K_P}P}}.$$

Pentru $m = 1$:

$$\ln \varphi = \int_0^P \frac{dP}{P\sqrt{1 + \frac{4P}{K_P}}} = \ln \frac{\sqrt{1 + \frac{4P}{K_P}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{4P}{K_P}} + 1} - \ln \frac{0}{2}$$

(nedeterminare)

Pentru $m = 2$:

$\ln \varphi \cong \int_0^P \left[\frac{1}{2P}\left(1 + \frac{4P}{K_P}\right)^{-1/2} - \frac{1}{2P}\right] dP$ ceea ce conduce la o nedeterminare. Pentru $P \ll K_P$ se regăsește:

$$\ln \varphi \cong \int_0^P \left[\frac{1}{2P}\left(1 - \frac{2P}{K_P}\right) - \frac{1}{2P}\right] dP = -\int_0^P \frac{dP}{K_P} = -\frac{P}{K_P}.$$

7.23. *Soluțiile formate de substanțele* A *și* B *au o comportare ideală atît în faza lichidă cît și de vapori.* B *există în soluție ca dimer* B_2 *și în vapori ca monomer* B. *S-a studiat presiunea de vapori a soluțiilor neștiindu-se despre existența lui* B_2 *și presupunînd că aparenta deviație a presiunii de vapori de la legea lui* Raoult *se datorește comportării neideale.*

a) Să se exprime presiunile de vapori aparente P_A^{ap} *și* P_B^{ap} *(neconsiderînd dimerizarea) în funcție de* n_A, n_B, P_A^0, P_B^0; n_B *este numărul de moli de* B (nu de B_2) *folosiți la prepararea soluției.*

Scanned with OKEN Scanner

b) Să se exprime presiunile de vapori P_A și P_B, ținînd cont de dimerizare și folosind aceleași variabile (vaporizarea lui B este o reacție chimică).

c) Să se calculeze coeficienții de activitate aparenți, γ_A și γ_B (neconsiderînd dimerizarea) starea standard fiind componentul pur. Să se exprime γ_A și γ_B în funcție de n_A și n_B, în cazul unei soluții de $B(n_B \ll n_A)$. Să se exprime de asemenea γ_A și γ_B în funcție de X_B, neținînd cont de dimerizare.

Rezolvare

$$a)\ P_A^{ap} = P_A^0 X_A = P_A^0 \frac{n_A}{n_A + n_B};\quad P_B^{ap} = P_B^0 X_B = P_B^0 \frac{n_B}{n_A + n_B};$$

$$b)\ P_A = P_A^0 \frac{n_A}{n_A + n_{B_2}} = P_A^0 \frac{n_A}{n_A + 0{,}5\ n_B},$$

în care n_{B_2} reprezintă numărul de moli de B_2 din soluție, fiind egal cu jumătate din numărul de moli de $B(n_B)$.

Pentru echilibrul de vaporizare: $B_2(l) \rightleftharpoons 2B(g)$ se poate scrie expresia constantei de echilibru.

$$K_a = \frac{a_B^2}{a_{B_2}} = \frac{P_B^2}{X_{B_2}} \text{ (pentru comportare ideală).}$$

Cînd $X_{B_2} = 1$, $P_B = P_B^0$ și $K_a = (P_B^0)^2$.

Atunci: $P_B^2 = K_a \cdot X_{B_2} = (P_B^0)^2 X_{B_2}$

și $P_B = P_B^0 X_{B_2}^{1/2} = P_B^0 \left(\frac{n_{B_2}}{n_A + n_{B_2}}\right)^{1/2} = P_B^0 \left(\frac{0{,}5\ n_B}{n_A + 0{,}5 n_B}\right)^{1/2}$.

$$c)\ a_A = \frac{P_A}{P_A^0} \text{ și } X_A = \frac{P_A^{ap}}{P_A^0}.$$

Deci: $\gamma_A = \frac{a_A}{X_A} = \frac{P_A}{P_A^{ap}}$.

$$\gamma_A = \frac{P_A}{P_A^{ap}} = \frac{n_A + n_B}{n_A + 0{,}5\, n_B} = \frac{1 + \frac{n_B}{n_A}}{1 + \frac{n_B}{2n_A}}.$$

Pentru $n_B \ll n_A$ rezultă:

$$\gamma_A \cong 1 + \frac{n_B}{n_A} - \frac{n_B}{2n_A} = 1 + \frac{n_B}{2n_A} \approx 1 + \frac{1}{2} X_B.$$

Pentru γ_B se obține:

$$\gamma_B = \frac{P_B}{P_B^{ap}} = \left(\frac{0{,}5 n_B}{n_A + 0{,}5\, n_B}\right)^{1/2} \cdot \frac{n_A + n_B}{n_B} = \left(\frac{n_B}{2n_A + n_B}\right)^{1/2} \frac{n_A + n_B}{n_B}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Primul termen din expresia lui γ_B se poate scrie:

$$\left(\frac{2n_A + n_B}{n_B}\right)^{-1/2} = \left(\frac{2n_A}{n_B} + 1\right)^{-1/2} = \left(\frac{2n_A}{n_B}\right)^{-1/2}\left(1 + \frac{n_B}{2n_A}\right)^{-1/2} =$$

$$= \left(\frac{n_B}{2n_A}\right)^{-1/2}\left(1 + \frac{n_B}{2n_A}\right)^{-1/2}.$$

Pentru $n_B/2n_A \ll 1$

$$\left(1 + \frac{n_B}{2n_A}\right)^{-1/2} \approx 1 - \frac{n_B}{4n_A}.$$

Cealaltă parte a lui γ_B devine:

$$\frac{n_A + n_B}{n_B} = \left(\frac{n_A}{n_B} + 1\right) = \frac{n_A}{n_B}\left(1 + \frac{n_B}{n_A}\right).$$

Atunci:

$$\gamma_B = \left(\frac{n_B}{2n_A}\right)^{1/2}\left(1 - \frac{n_B}{4n_A}\right)\cdot\frac{n_A}{n_B}\left(1 + \frac{n_B}{n_A}\right) =$$

$$= \left(\frac{n_A}{2n_B}\right)^{1/2}\left(1 - \frac{n_B}{4n_A}\right)\left(1 + \frac{n_B}{n_A}\right) = \left(\frac{n_A}{2n_B}\right)^{1/2}\left[1 + \frac{3n_B}{4n_A} - \left(\frac{n_B}{2n_A}\right)^2\right] \cong$$

$$\cong \left(\frac{n_A}{2n_B}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{3n_B}{4n_A}\right) \cong \left(\frac{1}{2X_B}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{3}{4}\,X_B\right).$$

7.24. *Să se calculeze temperatura la care în echilibrul* $2\,CO\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + C(s)$ *(reacția gazului de generator), se ajunge la compoziția:*

a) 90% CO și 10% CO_2,
b) 10% CO și 90% CO_2,
dacă $P = 1$ atm *și* $\Delta G_T^0 = -40\,800 + 41{,}7\,T$.

Rezolvare

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \text{ și } \Delta G_T^0 = -RT \ln K_P.$$

$$\text{Din: } -4{,}57\,T \lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = -40\,800 + 41{,}7\,T,$$

$$\text{rezultă: } T = \frac{8\,925}{\lg \dfrac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} + 9{,}12}.$$

a) $\lg \dfrac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = \lg \dfrac{0{,}1}{0{,}9^2} = -0{,}909;\quad T = \dfrac{8\,925}{9{,}12 - 0{,}909} = 1\,085$ K.

b) $\lg \dfrac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = \lg \dfrac{0{,}9}{0{,}1^2} = 1{,}954;\quad T = \dfrac{8\,925}{9{,}12 + 1{,}954} = 805$ K.

Scanned with OKEN Scanner

7.25. *În cazul reacției:* $AB \rightleftharpoons A + B$ *constanta de echilibru* $K_X = \alpha^2/(1-\alpha^2)$ *la* $P = 1$ atm. *Să se studieze deplasarea echilibrului în cazul adaosului unei cantități de a moli* A *pentru* 1 mol AB *în stadiul inițial.*

Rezolvare

Fie β noul grad de disociere. Conform schemei generale se poate scrie:

	AB	$\rightleftharpoons$	A +	B	
Inițial	1		a	0	
Echilibru	$1-\beta$		$a+\beta$	β	$\sum n_i = 1 + a + \beta.$

Fracțiile molare sînt:

$$X_{AB} = \frac{1-\beta}{1+a+\beta}; \quad X_A = \frac{a+\beta}{1+a+\beta}; \quad X_B = \frac{\beta}{1+a+\beta}.$$

Atunci $K_X = X_A \cdot X_B / X_{AB}$ este dată de expresia:

$$K_X = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{\beta(a+\beta)}{(1+\beta+a)(1-\beta)} = \frac{\beta^2\left(1+\frac{a}{\beta}\right)}{(1-\beta)^2\left(1+\frac{a}{1+\beta}\right)}.$$

sau: $\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\left(1+\frac{a}{1+\beta}\right) = \frac{\beta^2}{1-\beta^2}\left(1+\frac{a}{\beta}\right).$

Deoarece a și β sînt mărimi pozitive: $\frac{a}{1+\beta} < \frac{a}{\beta}$,

deci $1 + \frac{a}{1+\beta} < 1 + \frac{a}{\beta}$,

și rezultă: $\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} > \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$ sau $\alpha > \beta$.

În cazul adaosului de a moli A echilibrul se deplasează spre stînga adică se descompune o cantitate mai mică de AB.

7.26. *Să se arate că maximul de concentrație pentru* NH_3 *la echilibru în procesul de sinteză din* N_2 *și* H_2 *se obține dacă se utilizează concentrații de reactanți în raport stoechiometric. Temperatura și presiunea se mențin constante, iar comportarea gazelor se consideră ideală.*

Rezolvare

Reacția este:

$$1/2\ N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

Constanta de echilibru K_X este: $K_X = \frac{X_{NH_3}}{X_{N_2}^{1/2} \cdot X_{H_2}^{3/2}}$.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece $X_{NH_3} + X_{N_2} + X_{H_2} = 1$ și notînd

$r = X_{H_2}/X_{N_2}$ se poate scrie $X_{N_2} = 1 - X_{H_2} - X_{NH_3} = 1 - r\,X_{N_2} - X_{NH_3}$

sau $X_{N_2} = \dfrac{1 - X_{NH_3}}{1 + r}$ și corespunzător $X_{H_2} = \dfrac{r(1 - X_{NH_3})}{1 + r}$.

Constanta de echilibru devine:

$$K_X = \frac{(1 + r)^2\, X_{NH_3}}{r^{3/2}(1 - X_{NH_3})^2}.$$

Valoarea de extremum pentru X_{NH_3} coincide cu cea a funcției:

$$f(r) = \frac{X_{NH_3}}{K_X(1 - X_{NH_3})^2} = \frac{r^{3/2}}{(1 + r)^2}.$$

Din condiția de extremum $\dfrac{df(r)}{dr} = 0$,

rezultă: $3/2\,r^{1/2}(1 + r) - 2r^{3/2} = 0$ și $r = 3$.

Deoarece, $\dfrac{d^2f(r)}{dr^2} < 0$, punctul $r = 3$ este un punct de maxim. Valoarea calculată corespunde raportului stoechiometric $\nu_{H_2}/\nu_{N_2} = 3$.

7.27. *La* 60°C *și* 1 atm *gradul de disociere* $\alpha = 53\%$ *în cazul echilibrului,* $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ *în fază gazoasă.*
Să se calculeze valoarea lui α *la aceeași temperatură, dar la* $P = 3\,000$ mm Hg.
Să se determine ce valoare a presiunii este necesară pentru ca $\alpha = 80\%$.

Rezolvare

$$K_P = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P,$$

sau înlocuind: $K_P = 1{,}56$.

La 3 000 mm Hg, sau $P = \dfrac{3\,000}{760} = 3{,}95$ atm.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{K_P + 4P}} = \sqrt{\frac{1{,}56}{1{,}56 + 4 \cdot 3{,}95}} = 0{,}3 \quad \text{(sau } 30\%\text{)}.$$

Presiunea la care $\alpha = 0{,}8$ este:

$$P = \frac{K_P(1 - \alpha^2)}{4\alpha^2} = \frac{1{,}56(1 - 0{,}8^2)}{4 \cdot 0{,}8^2} = 2{,}2 \text{ atm}.$$

7.28. *Ciclohexanona se obține prin hidrogenarea fenolului în reacțiile:*

(1) $C_6H_5OH(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_{11}OH(g)$

(2) $C_6H_{11}OH(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_6H_{10}O(g)$

Scanned with OKEN Scanner

Problema obținerii ciclohexanonei prin-un proces mai simplu a preocupat mulți cercetători. S-a constatat că ciclohexanolul produs prin reacția (1) reacționează cu fenolul după cum urmează:

$$(3)\quad C_6H_5OH(g) + 2C_6H_{11}OH(g) \rightleftharpoons 3C_6H_{10}O(g)$$

astfel că reacția (2) se poate înlocui, în condiții corespunzătoare cu reacția (3).

Tabelul 7.3

$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 + aT \lg T + bT^2 + cT^3 + dT$					
Reacția	ΔH^0	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^6$	d
(1)	−44,258	48,374	−16,920	1,442	−43,44
(2)	13,279	−19,387	7,411	−0,972	24,27

Pe baza datelor din tabelul 7.3 să se calculeze compoziția de echilibru în reacția (3) la temperatura de 500 K și presiunea de 1 atm, dacă amestecul inițial de fenol și ciclohexanol este stoechiometric (1 : 2).

Rezolvare

Deoarece reacția (3) este o combinație liniară a primelor reacții (3) = (1) + + 3 · (2), rezultă:

$$(\Delta G_T^0)_3 = (\Delta G_T^0)_1 + 3(\Delta G_T^0)_2.$$

Folosind datele din tabelul 7.3 în care ΔG_T^0 este exprimat ca o funcție de temperatură, rezultă:

$$(\Delta G_T^0)_3 = -4{,}421 - 9{,}787\,T \lg T + 5{,}313 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 1{,}474 \cdot 10^{-6} T^3 + 29{,}37\,T.$$

Pentru $T = 500$ K, $(\Delta G_T^0)_3 = -1\,801$ cal și $(K_p)_3 = 6{,}125$.

Numărul de moli de substanță inițial și la echilibru este:

	C_6H_5OH	+ $2C_6H_{11}OH$	⇌ $3\ C_6H_{10}O$	
Inițial	1	2	0	
Echilibru	$1 - \xi$	$2(1 - \xi)$	3ξ	$\sum n_i = 3.$

$$(K_p)_3 = (K_x)_3 = (K_n)_3 = \frac{(3\xi)^3}{(1-\xi)(2-2\xi)} = 6{,}125.$$

Soluția ecuației de ordinul (3) valabilă pentru cazul dat este $\xi = 0{,}49$.

Compoziția amestecului de echilibru, exprimată în procente molare este: C_6H_5OH — 17%, $C_6H_{11}OH$ — 34%, $C_6H_{10}O$ — 49%.

7.29. *Se studiază reacția:*

$$SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g),\ \Delta G_T^0 = -24\,350 + 22{,}75\ T,$$

pentru care se pleacă de la un amestec stoechiometric SO_2 și O_2 (1 : 0,5). Se cere să se traseze curba $\eta = f(T)$ pentru $0{,}2 \leqslant \eta \leqslant 0{,}8$ în următoarele cazuri:

a) $P = 1$ atm și oxidare cu O_2 pur;

b) $P = 1$ atm și oxidare cu aer ($O_2 + 4\ N_2$).

Să se stabilească forma dependenței $\eta(T)$ în afara intervalului dat.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Constanta de echilibru a reacției este:

$$K_P = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{X_{SO_3}}{X_{SO_2} \cdot X_{O_2}^{1/2}} = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}\, n_{O_2}^{1/2}} (\Sigma n_i)^{1/2},$$

Tabelul 7.4

	(1) O_2 *pur*		(2) *aer*	
Nr. moli	*Inițial*	*Echilibru*	*Inițial*	*Echilibru*
SO_2	1	$1-\eta$	1	$1-\eta$
O_2	0,5	$0,5-\frac{\eta}{2}$	0,5	$0,5-\frac{\eta}{2}$
N_2	0	0	2	2
SO_3	0	η	0	η
Σn_i	1,5	$1,5-\frac{\eta}{2}$	3,5	$3,5-\frac{\eta}{2}$

deoarece $P = 1$ atm. În tabelul 7.4 sînt prezentate numerele de moli inițiale și la echilibru pentru cele două cazuri.
Atunci utilizînd numărul de moli la echilibru din tabelul 7.4, rezultă:

$$a)\ \lg (K_P)_1 = \lg \eta + \frac{1}{2} \lg\left(1,5-\frac{\eta}{2}\right) - \lg (1-\eta) - \frac{1}{2} \lg\left(0,5-\frac{\eta}{2}\right).$$

$$b)\ \lg (K_P)_2 = \lg \eta + \frac{1}{2} \lg\left(3,5-\frac{\eta}{2}\right) - \lg (1-\eta) - \frac{1}{2} \lg\left(0,5-\frac{\eta}{2}\right).$$

Considerînd ecuația:

$$-2,303\, RT \lg K_P = \Delta G_T^0 = A + BT,$$

sau pentru reacția dată:

$$T = -\frac{A}{B + 2,303\, R \lg K_P} = \frac{24\,350}{22,75 + 4,57 \lg K_P}$$

Tabelul 7.5

η	0,2	0,4	0,6	0,8
$\lg K_{P1}$	−0,33	0,145	0,568	0,123
T_1	1 140	1 040	970	880
$\lg K_{P2}$	−0,137	0,342	0,781	1,185
T_2	1 100	1 000	925	865

Scanned with OKEN Scanner

Pentru diverse valori η se obțin datele din tabelul 7.5. Cu datele din tabelul 7.5 se trasează curbele din figura 7.2.

În afara intervalului calculat:

— pentru $T \to \infty$, $\Delta G_T^0 \to \infty$, $K_P \to 0$ și $\eta \to 0$;

— pentru $T \to 0$, $\Delta G_T^0 \to A$, $K_P \to \infty$ și $\eta \to 1$.

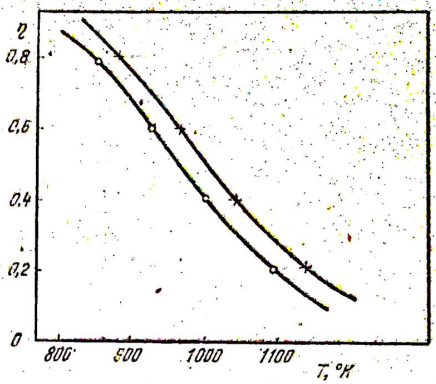


Fig. 7.2.

7.30. *În prezența unui catalizator de izomerizare, pentanul normal* (1) *se transformă în izopentan* (2) *și neopentan* (3). *La echilibru, compoziția e aceeași, oricare ar fi izomerul de la care se pleacă. Să se determine compoziția la echilibru a sistemului utilizînd datele din tabelul 7.6.*

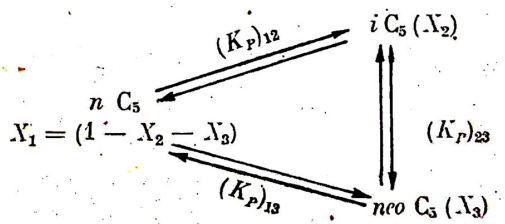
Echilibrul este în fază gazoasă, iar comportarea componenților se consideră ideală. Să se reprezinte grafic dependența de temperatură a conținutului fiecărui component în amestecul de echilibru.

Tabelul 7.6

T, K	$(\Delta G_T^0)_1'$, cal	$(\Delta G_T^0)_2'$, cal	$(\Delta G_T^0)_3'$, cal
298	— 2 000	— 3 540	— 3 640
400	9 600	8 220	8 990
600	33 760	32 630	35 080
800	58 770	57 880	61 930
1 000	84 180	83 510	89 080

Rezolvare

Notînd cu X_1, X_2 și X_3 fracțiile molare ale celor trei izomeri la echilibru, dacă inițial s-a pornit de la 1 mol de *n*-pentan, se pot formula echilibrele:



Pentru rezolvarea problemei se utilizează două din echilibrele de mai sus. Considerînd relațiile entalpiilor libere standard:

$$(\Delta G_T^0)_{12} = (\Delta G_T^0)_2' - (\Delta G_T^0)_1' = -RT \ln (K_P)_{12},$$

$$(\Delta G_T^0)_{13} = (\Delta G_T^0)_3' - (\Delta G_T^0)_1' = -RT \ln (K_P)_{13},$$

se pot calcula constantele de echilibru $(K_P)_{12}$ și $(K_P)_{13}$.

Constantele de echilibru au forma:

$$(K_P)_{12} = \frac{X_2}{1 - X_2 - X_3} \text{ și } (K_P)_{13} = \frac{X_3}{1 - X_2 - X_3},$$

Scanned with OKEN Scanner

sau rezolvînd:

$$X_2 = \frac{(K_p)_{12}}{1 + (K_p)_{12} + (K_p)_{13}}; \quad X_3 = \frac{(K_p)_{13}}{1 + (K_p)_{12} + (K_p)_{13}}.$$

Tabelul 7.7

$(\Delta G_T^0)_{12}$	$(\Delta G_T^0)_{13}$	$(K_p)_{12}$	$(K_p)_{13}$	X_1	X_2	X_3
— 1 540	— 1 649	13,5	15,9	0,033	0,444	0,523
— 1 380	— 610	5,68	2,15	0,114	0,643	0,243
— 1 130	1 320	2,58	0,33	0,256	0,66	0,084
— 890	3 160	1,75	0,137	0,347	0,606	0,047
— 670	4 900	1,4	0,085	0,403	0,563	0,034

Utilizînd valorile entalpiilor libere de formare date se obțin rezultatele din tabelul 7.7.
Reprezentările cerute, sînt prezentate în figura 7.3.

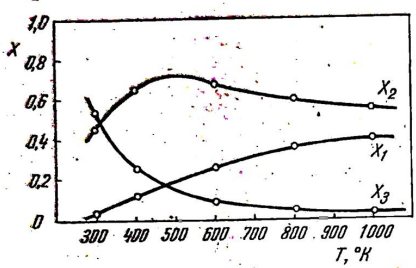


Fig. 7.3.

Se observă că fracția molară a izopentanului trece printr-un maxim la $T \approx 500$K. Neopentanul este preponderent la temperaturi joase.

7.31. *Să se generalizeze problema precedentă pentru un sistem cu n componente:*

$$A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons \ldots A_n \rightleftharpoons A_1$$

Să se obțină expresiile fracțiilor molare la echilibru X_i, funcție de entalpiile libere de formare $(\Delta G_T^0)_i^f$ ale fiecărui izomer.

Rezolvare

Dacă se consideră faza gazoasă un amestec de gaze ideale, se poate scrie pentru echilibrul:

$$A_j \rightleftharpoons A_i \qquad (\Delta G_T^0)_{ji} = (\Delta G_T^0)_i^f - (\Delta G_T^0)_j^f,$$

$$\text{și } (K_p)_{ji} = \frac{X_i}{X_j} = \exp\left[-\frac{(\Delta G_{Tji}^0)}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{(\Delta G_T^0)_i^f - (\Delta G_T^0)_j^f}{RT}\right].$$

Însumînd pentru cei n componenți, rezultă:

$$\sum_{i=1}^{n} X_i = X_j \exp\left[\frac{(\Delta G_T^0)_j^f}{RT}\right] \sum_{i=1}^{n} \exp\left[-\frac{(\Delta G_T^0)_i^f}{RT}\right] = 1$$

$$\text{și } X_j = \frac{\exp\left[-\dfrac{(\Delta G_T^0)_j^f}{RT}\right]}{\sum_{i=1}^{n} \exp\left[-\dfrac{(\Delta G_T^0)_i^f}{RT}\right]} \quad (j = 1, 2, \ldots, n),$$

care este relația cerută.

Scanned with OKEN Scanner

O altă rezolvare se obține pentru $j \neq i$ din însumarea:

$$\sum_{i=1}^{n} (K_P)_{ji} = \frac{1}{X_j} \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i = \frac{1 - X_j}{X_j} \quad (j \neq i).$$

Atunci: $X_j = \dfrac{1}{1 + \sum\limits_{i=1}^{n} (K_P)_{ji}} = \dfrac{1}{1 + \exp\left[\dfrac{(\Delta G_T^0)_j'}{RT}\right] \sum\limits_{i=1}^{n} \exp\left[-\dfrac{(\Delta G_T^0)_i'}{RT}\right]}$

și $$X_i = X_j (K_P)_{ji} = \frac{(K_P)_{ji}}{1 + \sum\limits_{i=1}^{n} (K_P)_{ji}} \quad (j \neq i).$$

Pentru $j = 1$ și $n = 3$ se obțin relațiile utilizate în problema **7.30.**

Observație. În cazul în care echilibrele sînt în fază lichidă, entalpia liberă standard de formare a unui component i în fază lichidă este aproximată bine de relația:

$$(\Delta G_T^0)_{i(l)}' = (\Delta G_T^0)_{i(v)}' + RT \ln P_i^0$$

în care P_i^0 este presiunea de vapori a compusului i la temperatura T **(vezi problema 2.39).**

7.32. *Studiindu-se echilibrul reacției:*

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$$

S-au găsit următoarele valori ale constantei de echilibru K_P, în funcție de temperatură:

$t°$, C	145	175	200	225	250
$K_P \cdot 10^2$	6,8	3,6	1,65	1,07	0,7

Presupunînd că entalpia standard de reacție nu variază cu temperatura, în intervalul de temperatură dat să se determine:

a) modul de variație a constantei de echilibru cu temperatura;

b) entalpia standard de reacție;

c) gradul de conversie la echilibru, dacă se pleacă de la un amestec inițial echimolar de etilenă și apă la 300°C *și* 200 atm.

Parametrii critici sînt dați în tabelul 7.8.

Rezolvare

a) Dependența constantei de echilibru de temperatură este dată de ecuația van't Hoff:

$$\frac{\mathrm{d} \lg K_P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_T^0}{2{,}303\, RT^2}.$$

Presupunînd că în intervalul de temperatură dat ΔH_T^0 nu variază cu temperatura, ecuația de mai sus se poate integra, obținîndu-se

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_T^0}{2{,}303\, R} \frac{1}{T} + C,$$

sau $\lg K_P = -\dfrac{A}{T} + C,$

în care A și C sînt două constante ce se pot afla cu ajutorul datelor din tabelul de mai sus.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru temperaturile de 145°C și 250°C,

$$-\frac{A}{418}+C=-1{,}168.$$

$$-\frac{A}{523}+C=-2{,}174.$$

Prin rezolvarea sistemului celor două ecuații cu două necunoscute se obține: $A=-2\,100$, $C=-6{,}195$.
pentru reacția dată dependența constantei de echilibru de temperatură are forma: $\lg K_P=\frac{2\,100}{T}-6{,}195$.

b) $A=\frac{\Delta H_T^0}{2{,}303\,R}=-2\,100$; $\Delta H_T^0=-9\,600$ cal.

c) Utilizînd gradul de conversie η și aplicînd schema de calcul a echilibrului, se obține:

	C_2H_4	+ H_2O	⇌ C_2H_5OH	
Inițial	1	1	0	
Echilibru	$1-\eta$	$1-\eta$	η	$\Sigma n_i=2-\eta$.

Deoarece la presiunea de 200 atm, gazele ce participă la reacție nu pot avea comportare ideală, constanta de echilibru se exprimă în funcție de fugacități:

$$K_f=K_\varphi K_P=K_\varphi K_n\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta\nu}.$$

Similar problemei 7.21 valoarea lui K_φ se calculează cu ajutorul parametrilor critici și a parametrilor reduși. Se obțin datele din tabelul 7.8.

Tabelul 7.8

Substanța	P_c, atm	T_c, K	P_r	T_r	φ
C_2H_5OH	63,1	270,3	3,17	1,11	0,4
H_2O	217,7	647,3	0,92	0,88	0,5
C_2H_4	50,5	282,8	3,94	2,03	0,93

Folosind relația dedusă la punctul *a)* pentru 300°C, se obține:

$$K_f=2{,}95\cdot10^{-3}$$

Deci, $0{,}00295=K_\varphi K_n\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta\nu}=\frac{0{,}4}{0{,}5\cdot0{,}93}\,\frac{\eta}{(1-\eta)^2}\left(\frac{200}{2-\eta}\right)^{-1}$,

sau $1{,}4502\,\eta^2-2{,}9004\eta+0{,}59=0$ și $\eta=0{,}23$.
Gradul de conversie este de 23%.

Scanned with OKEN Scanner

7.33. *Reacția de reducere a sulfurii stanoase cu hidrogen:*

$$SnS(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Sn(l) + H_2S(g)$$

a fost studiată experimental într-un reactor, pe un interval de temperatură cuprins între 533 și 679°C.

Experiențele au fost efectuate la diferite viteze de curgere a gazelor. Raportul între volumul de hidrogen sulfurat și volumul de hidrogen din reactor, extrapolat la viteza zero, la diferite temperaturi și presiune de 1 atm este:

$t°$, C	533	582	631	679
$(v_{H_2S}/v_{H_2})\,10^4$	10,6	16,1	27,6	46,2

Pe baza acestor date să se stabilească relațiile pentru:
a) variația constantei de echilibru cu temperatura;
b) variația entalpiei libere standard cu temperatura.

Rezolvare

a) Pentru reacția dată, în care $\Delta\nu = 0$, presupunînd valabilitatea *legilor lui* Dalton și Amagat, constanta de echilibru este egală cu:

$$K_P = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \frac{v_{H_2S}}{v_{H_2}}.$$

Dependența constantei de echilibrură de temperatură este dată de *ecuația* Van't Hoff:

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}.$$

Presupunînd că entalpia standard de reacție ΔH_T^0, nu depinde de temperatură în intervalul dat, prin integrarea relației de mai sus se obține:

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_T^0}{2{,}303\,R}\,\frac{1}{T} + C \quad \text{sau} \quad \lg K_P = \frac{A}{T} + C,$$

în care A și C sînt două constante ce se pot calcula numeric sau grafic. În coordonate $\lg K_P - \frac{1}{T}$, ecuația reprezintă o dreaptă a cărei pantă este A și ordonata la origine este C. În tabelul 7.9 sînt date calculele efectuate pentru reprezentarea grafică din figura 7.4.

Tabelul 7.9

T, K	$\frac{1}{T}\,10^4$	$K_P \cdot 10^3$	$\lg K_P$
806	12,41	1,06	−2,975
855	11,70	1,61	−2,793
904	11,06	2,76	−2,559
952	10,50	4,62	−2,335

Valorile constantelor A și C obținute grafic sînt:

$A = -3\,422$, $C = 1{,}242$.

Deci, pentru procesul dat, variația constantei

Scanned with OKEN Scanner

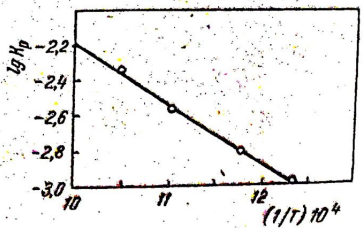


Fig. 7.4.

de echilibru cu temperatura este dată de relația:

$$\lg K_P = 1{,}242 - \frac{3\,422}{T}.$$

b) Variația entalpiei libere standard cu temperatura se poate obține folosind ecuația:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P.$$

$$\Delta G_T^0 = -2{,}303 \cdot 1{,}987\, T\left(1{,}242 - \frac{3\,422}{T}\right) = 15\,658 - 5{,}683\, T.$$

Observație. Valorile pentru raportul v_{H_2S}/v_H trebuie extrapolate la viteza egală cu zero, deoarece echilibrul nu poate fi atins la vitezele de lucru. Extrapolarea poate fi evitată prin asigurarea unei circulații prin reactor, astfel ca amestecul de reacție să atingă echilibrul.

7.34. *În cazul reacției:*

$$CO(g) + SO_3(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + SO_2(g)$$

valorile entalpiei standard și entalpiei libere standard sînt:

$$\Delta H_{298}^0 = -44{,}14 \text{ kcal} \quad \text{și} \quad \Delta G_{298}^0 = -44{,}72 \text{ kcal}.$$

Să se calculeze ΔG_{400}^0 *și* K_P *la 400 K, presupunînd că* $\Delta C_P^0 = 0$ *în intervalul de temperatură 298 — 400 K, iar comportarea gazelor este ideală.*

Rezolvare

Folosind ecuațiile

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad \text{și} \quad \Delta G_T^0 = -RT \ln K_P,$$

se poate scrie:

$$\ln (K_P)_2 = \ln (K_P)_1 + \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{T^2}\, dT$$

sau

$$\frac{\Delta G_{T_2}^0}{T_2} = \frac{\Delta G_{T_1}^0}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{T^2}\, dT.$$

Atunci:

$$\frac{\Delta G_{400}^0}{400} = \frac{-44{,}72}{298} - \int_{298}^{400} \frac{\Delta H_T^0}{T^2} \cdot dT = -0{,}113 \text{ kcal} \cdot \text{K}^{-1},$$

iar $\Delta G_{400}^0 = -45{,}0$ kcal.

Valoarea constantei de echilibru este: $K_P = 5 \cdot 10^{24}$.

7.35. *Pentru reacția:*

$$3Fe_2O_3(s) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 1/2\ O_2\ (g)$$

$$\Delta H_{298}^0 = 55{,}5 \text{ kcal} \text{ și } \Delta G_{298}^0 = 46{,}5 \text{ kcal}.$$

Scanned with OKEN Scanner

a) Să se calculeze constanta de echilibru K_p, la 25°C a acestei reacții.
b) Să se calculeze constanta de echilibru la 127°C.
c) Să se precizeze ce aproximații au fost necesare pentru a efectua calculele la punctul b).

Rezolvare

a) Din relația: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$,

rezultă la 298K: $K_p = 8 \cdot 10^{-35}$.

b)
$$\frac{\mathrm{d} \ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}.$$

Prin integrare se obține:

$$\lg (K_p)_2 = \lg (K_p)_1 + \frac{1}{2{,}303\ R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{T^2}\, \mathrm{d}T \cong \lg (K_p)_1 + \frac{\Delta H_T^0 (T_2 - T_1)}{2{,}303\ RT_1T_2}.$$

$$\lg (K_p)_2 = -34{,}1 + 10{,}2 = -23{,}9 \quad \text{și} \quad (K_p)_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-24}.$$

c) S-a presupus că ΔH_T^0 *nu depinde de temperatură* în intervalul 25 — 127°C, deci $\Delta C_P^0 = 0$ și $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0$.

7.36. *Calcinarea bicarbonatului de sodiu are loc conform ecuației chimice:*

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

În tabelul 7.10 sînt date valorile presiunii totale la echilibru în funcție de temperatură. Folosind aceste date să se determine:

Tabelul 7.10

t, °C	30	50	70	90	100	110
P, mm Hg	6,2	30,0	120,4	414,3	731,1	1252,6

a) variația constantei de echilibru cu temperatura;
b) temperatura de descompunere a bicarbonatului de sodiu;
c) entalpia standard a reacției, neglijînd variația acesteia cu temperatura.

Rezolvare

a) Constanta de echilibru a reacției este:

$$K_a = \frac{a_{Na_2CO_3} \cdot a_{H_2O} \cdot a_{CO_2}}{a^2_{NaHCO_3}},$$

Pentru substanțele solide, care formează faze pure, activitatea este egală cu unitatea (componentul pur drept stare standard).

Considerînd comportare ideală a gazelor:

$$K_a = K_p = P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd schema de calcul:

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

Inițial	n_0	0	0	0
Echilibru	$n_0 - 2\xi$	ξ	ξ	ξ

și suma numărului de moli în fază gazoasă $\Sigma n_i^g = 2\xi$ rezultă:

$$K_P = X_{CO_2} \cdot X_{H_2O} \cdot P^2 = \frac{P^2}{4}.$$

Folosind *ecuația* lui V a n 't H o f f: $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$

și considerînd că în intervalul de temperatură dat ΔH_T^0 nu depinde de temperatură, prin integrare se obține:

$$\lg K_P = \frac{-\Delta H_T^0}{2{,}303\ RT} + C \quad \text{sau} \quad \lg K_P = \frac{A}{T} + C.$$

Pentru temperaturile de 30 și 110°C.

$$\lg 9{,}61 = \frac{A}{303} + C; \quad \lg (3{,}922 \cdot 10^5) = \frac{A}{383} + C.$$

$$\text{Deci: } A = -6\,680 \text{ și } C = 23{,}0349$$

$$\text{și } \lg K_P = 23{,}0349 - \frac{6\,680}{T} \quad \text{sau} \quad \lg P = 11{,}8185 - \frac{3\,340}{T}.$$

Pentru verificare: la temperatura de 343 K ($t = 70$°C),

$$\lg P = 11{,}8185 - \frac{3\,340}{343} = 2{,}0809 \text{ și } P = 120{,}5 \text{ mm Hg.}$$

b) *Temperatura de descompunere a bicarbonatului* este temperatura la care presiunea totală deasupra bicarbonatului este egală cu presiunea atmosferică, $P = 760$ mm Hg. Atunci:

$$\lg 760 = 11{,}8185 - \frac{3\,340}{T} \quad \text{și} \quad T = 373{,}7 \text{ K.}$$

c) Din identitatea $A = -\frac{\Delta H_T^0}{2{,}303\ R} = -6\,680$,

rezultă: $\Delta H_T^0 = 30{,}57$ kcal.

7.37. *Pentru elementul galvanic:*

$$(-)\ Mo\,|\,MoS_2\,|\,H_2S_{(1\text{atm})}\,|\,KCl_{m=0{,}01}\,\|\,KCl_{m=0{,}01}\,|\,H_2\,|\,Pt\ (+)$$

Scanned with OKEN Scanner

se cunosc următoarele date:

t,°C	15	25	35
E, mV	414,83	411,87	408,74

a) Să se stabilească ce reacție are loc în pilă.

b) Să se deducă o relație de dependență a constantei de echilibru a reacției de temperatură; să se calculeze entalpia de reacție și variația de entropie.

c) Să se calculeze variația de entropie pe baza entropiilor absolute ale substanțelor date mai jos și să se compare cele două valori.

Substanța	$H_2(g)$	$H_2S(g)$	$Mo(s)$	$MoS_2(s)$
S^0_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	31,21	49,15	6,83	14,96

Rezolvare

a) Reacțiile ce au loc la electrozi sînt:

— *la anod* (—): $H_2S(g) = 2H^+ + S^{2-}$ (în soluție)

$$\frac{1}{2}\,Mo(s) + S^{2-} = \frac{1}{2}\,Mo\,S_2(s) + 2\,e$$

— *la catod* (+): $2H^+ + 2\,e = H_2(g)$.

Reacția totală se obține prin însumarea reacțiilor de la electrozi:

$$H_2S(g) + \frac{1}{2}\,Mo(s) = H_2(g) + \frac{1}{2}\,MoS_2(s).$$

b) Presupunînd că în sistem se produce un lucru electric total reversibil, se poate scrie (toate substanțele fiind în stare standard): $\Delta G^0_T = -zFE^0$, în care: z este numărul de electroni ce participă la reacțiile de la electrozi; F — *numărul lui* Faraday; E^0 — forța electromotoare standard a elementului galvanic.

Conform principiului II al termodinamicii:

$$-\left(\frac{\partial(\Delta G^0_T)}{\partial T}\right)_P = \Delta S^0_T,$$

$$\text{deci: } zF\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P = \Delta S^0_T.$$

$$\text{Dar: } \Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T,$$

$$\text{atunci: } \Delta H^0_T = -zFE^0 + zFT\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P = -zF\left[E^0 - T\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P\right].$$

Scanned with OKEN Scanner

Dar: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$.

$$\lg K_a = -\frac{\Delta G_T^0}{2{,}303\ RT} = \frac{0{,}239\ zE^0F}{2{,}303\ RT}.$$

Folosind relațiile deduse pentru ΔH_T^0, ΔS_T^0 și $\lg K_a$ se obțin rezultatele date în tabelul 7.11.

Ca valori medii pentru intervalul de temperatură dat se pot lua:

$$\Delta H_T^0 = -23{,}13 \text{ kcal}; \quad \Delta S_T^0 = -14{,}01 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Tabelul 7.11

T, K	ΔH_T^0, kcal	ΔS_T^0, cal · K^{-1}	$\lg K_a$
288,2			14,72
982,2	−23,01	−13,62	13,887
308,2	−23,25	−14,40	13,335

Presupunînd că entalpia este practic constantă în intervalul de temperatură considerat, ceea ce pentru cazul de față este valabil, se poate scrie:

$$\lg K_a = -\frac{\Delta H_T^0}{4{,}576\ T} + C = \frac{A}{T} + C,$$

în care A și C sînt niște constante ce se pot calcula folosind două valori, pentru $\lg K_a$ la două temperaturi. Se obține:

$$\lg K_a = \frac{5049{,}6}{5} - 3{,}099.$$

c) Cunoscînd valorile absolute ale entropiei pentru substanțele ce iau parte la reacție, entropia standard de reacție se calculează astfel:

$$\Delta S_T^0 = 31{,}21 + \frac{14{,}96}{2} - 49{,}15 - \frac{6{,}83}{2} = -13{,}88 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Valoarea obținută cu ajutorul forței electromotoare concordă cu valoarea calculată pe baza entropiilor absolute.

Observație. De notat importanța ecuației Gibbs-Helmholz, deoarece permite calcularea funcțiilor termodinamice ale anui sistem pe baza forței electromotoare a unui element galvanic și a dependenței acesteia de temperatură.

7.38. În cazul oxidării catalitice a NH_3, *pot fi considerate următoarele echilibre simultane în faza gazoasă:*

$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$$
$$4NH_3 + 3O_2 \rightleftharpoons 2N_2 + 6H_2O$$
$$4NH_3 + 6NO \rightleftharpoons 5N_2 + 6H_2O$$
$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$
$$2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$$
$$N_2 + 2O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd metoda de eliminare Gauss, *să se stabilească numărul de reacţii independente care determină acest sistem. Să se stabilească acele reacţii.*

Rezolvare

Să considerăm următoarea notaţie a substanţelor: $A_1 = NH_3$, $A_2 = O_2$, $A_3 = NO$, $A_4 = H_2O$, $A_5 = N_2$ şi $A_6 = NO_2$.

Matricea coeficienţilor stoechiometrici se poate scrie pentru acest sistem (dacă se consideră coeficienţii stoechiometrici pozitivi pentru produşi şi negativi pentru reactanţi), în forma:

$$\begin{Vmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ -4 & -3 & 0 & 6 & 2 & 0 \\ -4 & 0 & -6 & 6 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{Vmatrix}$$

Procedeul de eliminare Gauss se aplică astfel: Se împarte prima linie prin $a_{11} = -4$, apoi se scade din a doua linie prima linie, înmulţită cu $a_{21} = -4$, din a treia linie prima linie înmulţită cu $a_{31} = -4$ şi continuînd pînă ce se aduce zero pe întreaga coloană întîi, cu excepţia termenului a_{11}.

Se obţine prima matrice transformată:

$$\begin{Vmatrix} 1 & 5/4 & -1 & -3/2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -4 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 5 & -10 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{Vmatrix}$$

Coeficienţii de la linia a doua în jos sînt deci de forma:

$$b_{ij} = a_{ij} - a_{j1}\frac{a_{1i}}{a_{11}} \text{ pentru } 1 \leqslant i \leqslant c, \quad 2 \leqslant j \leqslant N,$$

în care N este numărul de reacţii; c — numărul de componenţi chimici.

Dacă în poziţia (2.2) nu este un termen nul, se repetă procedura. Se continuă pînă la ultima linie (sau coloană) care are un termen diferit de zero în lungul diagonalei principale ($i = j$).

Scanned with OKEN Scanner

O nouă matrice transformată, după împărțirea prin termenul din (2,2) este:

$$\left\|\begin{array}{cccccc} 1 & 5/4 & -1 & -3/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 1 & 2 \end{array}\right\|$$

Dacă într-o etapă a calculului un termen diagonal e nul (aici în 3,3), se face o inversare de coloane (cu una care n-a introdus 1 în diagonala principală) pentru a aduce un termen diferit de zero în diagonala principală. Dacă toți ceilalți termeni ai liniei sînt zero, se continuă cu linia următoare.

În cazul de față în linia a treia toți termenii sînt nuli și se continuă cu linia a patra. Deoarece aceasta are 0 în diagonala principală a matricii, se inversează coloana a patra cu a treia (sau a cincea) și se obține:

$$\left\|\begin{array}{cccccc} 1 & 5/4 & -3/2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4 & 1 & 2 \end{array}\right\|$$

Se împarte linia a patra prin —4 și se repetă procedura. Se obține:

$$\left\|\begin{array}{cccccc} 1 & 5/4 & -3/2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1/4 & -1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right\|$$

Se continuă pînă ce matricea conține zero în toate elementele subdiagonale și un set de 1 sau 0 în diagonala principală. Se observă că în cazul în speță acest lucru s-a realizat în ultima matrice. Deci eliminarea este completă.

Numărul de cifre 1 din diagonala principală reprezintă numărul de reacții independente. Liniile respective dau un set de reacții care determină complet sistemul.

În cazul nostru, există 3 astfel de reacții corespunzînd liniilor 1, 2 și 4. Deci reacțiile:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$$
$$4NH_3 + 3O_2 \rightleftharpoons 2N_2 + 6H_2O$$
$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

descriu sistemul considerat, celelalte fiind combinații liniare ale acestora. De remarcat că acest set nu este singurul valabil. La o altă numerotare a reacțiilor sistemului se poate obține un alt set de reacții independente.

7.39. *Prin studierea reacțiilor:*

(1) $$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$$

(2) $$Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightleftharpoons 3FeO(s) + CO_2(g)$$

s-au obținut datele din tabelul 7.12.

Tabelul 7.12

t, °C	$(K_P)_1$	$(K_P)_2$
600	0,871	1,15
700	0,678	1,77
800	0,552	2,54
900	0,446	3,43
1000	0,403	4,42

Să se calculeze temperatura la care Fe, FeO, Fe_3O_4, CO *și* CO_2 *pot coexista în echilibru. Se consideră comportare ideală a gazelor.*

Rezolvare

Expresiile constantelor de echilibru sînt:

$$(K_a)_1 = \frac{a_{Fe} \cdot a_{CO_2}}{a_{FeO} \cdot a_{CO}} \quad \text{și} \quad (K_a)_2 = \frac{a^3_{FeO} \cdot a_{CO_2}}{a_{Fe_3O_4} \cdot a_{CO}}.$$

Considerînd solidele drept faze pure, activitățile acestora sînt egale cu unitatea. Pentru gaze activitățile devin egale cu presiunile parțiale (comportare ideală și stare standard 1 atm). Relațiile constantelor devin:

$$(K_a)_1 = (K_F)_1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad \text{și} \quad (K_a)_2 = (K_P)_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}.$$

Deoarece constantele de echilibru au aceeași expresie, există numai o valoare a temperaturii la care reacțiile sînt în echilibru simultan. Această valoare este cea pentru care $(K_P)_1 = (K_P)_2$.

Pentru a afla temperatura, se reprezintă grafic $\lg (K_P)_1$ respectiv $\lg (K_P)_2$ funcție de $1/T$ (fig. 7.5). Punctul de intersecție al celor două drepte este:

$$\frac{1}{T} = 11{,}9 \cdot 10^{-4}; \quad T = 840\text{K} = 567°\text{C}$$

și $$\lg (K_P)_1 = \lg (K_P)_2 = -0{,}01, \quad (K_P)_1 = (K_P)_2 = 0{,}98.$$

7.40. *În procesul de reformare catalitică a metanului cu abur, acestea sînt trecute printr-un reactor catalitic la presiune atmosferică și* 600°C. *Se consideră următoarele reacții posibile în aceste condiții:*

(1) $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$

(2) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

Scanned with OKEN Scanner

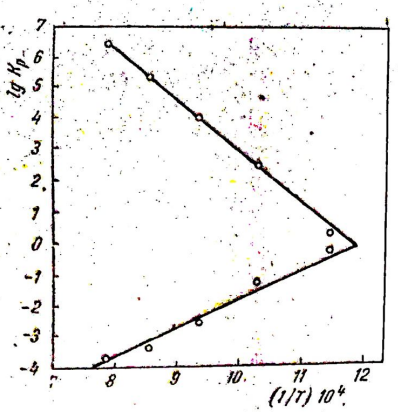


Fig. 7.5.

(3) $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$

(4) $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$

(5) $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$

(6) $CO_2 \rightleftharpoons C + O_2$

(7) $2CO \rightleftharpoons 2C + O_2$

(8) $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2\ O_2$

(9) $H_2O + C \rightleftharpoons H_2 + CO$

(10) $2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2$

(11) $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$

Presupunînd că sistemul de reacţie atinge echilibrul, să se calculeze compoziţia amestecului la ieşirea din reactor. Iniţial reactorul este alimentat cu CH_4 şi H_2O (abur) la temperatura de lucru, într-un raport molar de 1 mol CH_4 la 5 moli H_2O. Toate substanţele se consideră în fază gazoasă (comportare ideală) cu excepţia carbonului care este solid. Pentru reacţiile (1) şi (2) se cunosc dependenţele de temperatură ale entalpiei libere standard:

$$(\Delta G^0_T)_1 = 45{,}118 - 16{,}616 \ln T + 9{,}52 \cdot 10^{-3} T^2 - 8{,}57 \cdot 10^{-7} T^3 + 54{,}4T.$$

$$(\Delta G^0_T)_2 = -9{,}985 + 0{,}186 \ln T - 2{,}892 \cdot 10^{-3} T^2 + 4{,}945 \cdot 10^{-7} T^3 + 10{,}51T.$$

Constanta de echilibru $(K_P)_5 = 0{,}083$ la 600°C.

Rezolvare

Dodge a studiat acest sistem complex considerînd următoarele simplificări:

— reacţiile nu sînt toate independente (utilizaţi *procedeul* Gauss din problema 7.38 pentru a stabili un set de reacţii independente).

Astfel există următoarele combinaţii liniare: (3) = (1) + (2), (7) = = (6) — (5), (9) = (8) — 1/2 (7) şi (1) = (4) + (9). Se pot elimina deci arbitrar patru reacţii, de exemplu (3), (4), (7) şi (9);

— unele din reacţii au echilibrul deplasat spre stînga şi deci pot fi neglijate contribuţiile acestora în condiţiile date. Aceste reacţii sînt (6), (8), (10) şi (11). (Calculaţi entalpiile libere standard ale acestor reacţii şi justificaţi eliminarea lor din calcule);

— reacţia (5) este de asemenea eliminată din considerente de utilizare a unui mare exces de H_2O.

— Calculul echilibrului se reduce astfel la reacţiile (1) şi (2).

La $T = 873$ K, înlocuind în relaţiile ΔG^0_T, se obţine:

$$(\Delta G^0_{873})_1 = 1{,}06 \quad \text{şi} \quad (\Delta G^0_{873})_2 = -1{,}585.$$

Corespunzător rezultă valorile constantelor de echilibru:

$$(K_P)_1 = 0{,}54 \quad \text{şi} \quad (K_P)_2 = 2{,}49.$$

Scanned with OKEN Scanner

La echilibru vor rezulta cantităţile date în tabelul 7.13 (în moli), notînd cele două avansări ξ_1 şi ξ_2. Expresiile celor două constante de echilibru sînt (pentru $P = 1$ atm).

$$(K_P)_1 = (K_n)_1 \left(\frac{1}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} = \frac{(\xi_1 - \xi_2)(3\xi_1 + \xi_2)^3}{(1 - \xi_1)(5 - \xi_1 - \xi_2)(6 + 2\xi_1)} = 0{,}54,$$

$$(K_P)_2 = (K_n)_2 \left(\frac{1}{\sum n_i}\right)^{\Delta\nu} = \frac{\xi_2(3\xi_1 + \xi_2)}{(\xi_1 - \xi_2)(5 - \xi_1 - \xi_2)} = 2{,}49.$$

S-a obţinut un sistem de ecuaţii neliniare care poate fi rezolvat numeric (de exemplu prin *metoda* Newton-Raphson prezentată în cap. 10). Rezultă: $\xi_1 = 0{,}911$ şi $\xi_2 = 0{,}653$.

Compoziţia la echilibru, în % molare este dată în tabelul 7.13.

Tabelul 7.13

Substanţa	Număr de moli		Procente molare la echilibru, %
	Iniţial	*Echilibru*	
CH_4	1	$1 - \xi_1$	1,14
CO	0	$\xi_1 - \xi_2$	3,30
H_2	0	$3\xi_1 + \xi_2$	43,28
CO_2	0	ξ_2	8,35
H_2O	5	$5 - \xi_1 - \xi_2$	43,93
$\sum n_i$	6	$6 + 2\xi_1$	100

Se poate reconsidera în acest stadiu, reacţia (5) pentru a se justifica eliminarea sa. Constanta de echilibru este:

$$(K_P)_5 = \frac{X_{CO}^2}{X_{CO_2}} \cdot P = \frac{X_{CO}^2}{X_{CO_2}}.$$

Pentru a se produce depunerea C la echilibru, trebuie ca

$$X_{CO}^2 / X_{CO_2} \geqslant (K_P)_5.$$

Valoarea $(K_P)_5$ este:

$$(K_P)_5 = 0{,}083.$$

Din calculul efectuat rezultă:

$$\frac{X_{CO}^2}{X_{CO_2}} = \frac{0{,}033^2}{0{,}0835} = 0{,}013 < (K_P)_5.$$

Deci, formarea de C la echilibru nu este posibilă, ceea ce justifică eliminarea din calcule a reacţiei (5).

7.41. *Într-un reactor izoterm — izobar reversibil, funcţionînd în regim staţionar are loc reacţia:*

$$\sum_1^6 \nu_i A_i = 0$$

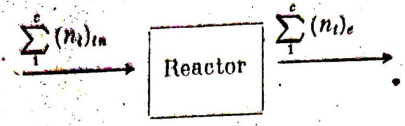
(ν_i sînt coeficienţii stoechiometrici consideraţi negativi pentru substanţele reactante şi pozitivi pentru produşii reacţiei).

Scanned with OKEN Scanner

Să se stabilească expresia pentru variația entalpiei libere a sistemului.

Rezolvare

Sistemul poate fi considerat:



Notînd cu g, valoarea extensivă a entalpiei libere a sistemului, se poate scrie: $\Delta g = g_e - g_{in}$,
în care indicii *in* și *e* se referă la intrări și respectiv ieșiri din sistem.

Introducînd entalpiile parțial molare (potențialele chimice):

$$\Delta g = \sum_1^c (n_i)_e (\mu_i)_e - \sum_1^c (n_i)_{in} (\mu_i)_{in}.$$

Între numărul de moli intrați și ieșiți există relația:

$$\frac{(n_1)_e - (n_1)_{in}}{\nu_1} = \frac{(n_2)_e - (n_2)_{in}}{\nu_2} = \ldots = \frac{(n_i)_e - (n_i)_{in}}{\nu_i} = \xi$$

Rezultă:

$$(n_i)_e = (n_i)_{in} + \nu_i \xi.$$

Atunci:

$$\Delta g = \sum_1^c [(n_i)_{in} + \nu_i \xi] (\mu_i)_e - \sum_1^c (n_i)_{in} (\mu_i)_{in}.$$

După rearanjare:

$$\Delta g = \sum_1^c (n_i)_{in} [(\mu_i)_e - (\mu_i)_{in}] + \xi \sum_1^c \nu_i (\mu_i)_e.$$

Considerînd relația: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$,
se obține (deoarece $(\mu_i^0)_{in} = (\mu_i^0)_e$):

$$\Delta g = RT \sum_1^c (n_i)_{in} \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + \xi \left[\sum_1^c \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_1^c \nu_i \ln (a_i)_e \right].$$

Introducînd variația entalpiei libere standard de reacție:

$$\Delta G_T^0 = \sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i^0$$

și rearanjînd se obține:

$$\Delta g = RT \sum_1^c (n_i)_{in} \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + \xi \left[\Delta G_T^0 + RT \ln \left(\prod_{i=1}^c (a_i)_e^{\nu_i} \right) \right].$$

Notînd: $(Q_a)_e = \prod_{i=1}^c (a_i)_e^{\nu_i}$.

Rezultă:

$$\Delta g = RT \sum_1^c (n_i)_{in} \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + \xi (\Delta G_T^0 + RT \ln (Q_a)_e).$$

Scanned with OKEN Scanner

Raportînd la un mol din unul din componenți (de exemplu 1) se notează:

$$\Delta g_1 = \frac{\Delta g}{(n_1)_{in}} \; ; \; (N_i)_{in} = \frac{(n_i)_{in}}{(n_1)_{in}}$$

și introducînd gradul de conversie, $\eta = \frac{\xi}{(n_1)_{in}}$ se obține în final expresia:

$$\Delta g_1 = RT \sum_1^c (N_i)_{in} \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + \eta \, (\Delta G_T^0 + RT \ln (Q_a)_e).$$

7.42. *Utilizînd relația pentru Δg_1 din problema* **7.41** *să se obțină o altă expresie de calcul, funcție de numărul de moli de componenți care trec prin reactor fără să reacționeze (N_i) (raportat la numărul de moli de component 1, n_1).*

Rezolvare

Pentru un reactant se poate scrie relația:

$$(N_i)_{in} = N_i - \nu_i \eta,$$

iar pentru un produs (sau un component inert):

$$(N_i)_{in} = N_i.$$

Înlocuind în relația lui Δg se obține:

$$\Delta g_1 = RT \sum_{Pr} N_i \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + RT \sum_R (N_i - \nu_i \eta) \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + \eta \, (\Delta G_T^0 + RT \ln (Q_a)_e),$$

în care sumele sînt peste produși (Pr) și reactanți (R).
Rearanjînd:

$$\Delta g_1 = RT \sum_1^c N_i \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + \eta \left(\Delta G_T^0 + RT \ln (Q_a)_e - RT \sum_R \nu_i \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} \right).$$

Dar:

$$\ln (Q_a)_e = \sum_1^c \nu_i \ln (a_i)_e = \sum_R \nu_i \, (a_i)_e + \sum_{Pr} \nu_i \ln (a_i)_e.$$

Atunci:

$$RT \ln (Q_a)_e - RT \sum_R \nu_i \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} = RT \sum_{Pr} \nu_i \ln (a_i)_e + RT \sum_R \nu_i \ln (a_i)_{in} =$$

$$= RT \ln \frac{\prod_{Pr} (a_i)_e^{\nu_i}}{\prod_R (a_i)_{in}^{\nu_i}} = RT \ln Q_a,$$

cu notația:

$$Q_a = \frac{\prod_{Pr} (a_i)_e^{\nu_i}}{\prod_R (a_i)_{in}^{\nu_i}}.$$

Se obține astfel relația cerută:

$$\Delta g_1 = RT \sum_1^c N_i \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + \eta \, (\Delta G_T^0 + RT \ln Q_a).$$

Scanned with OKEN Scanner

7.43. *Constanta de echilibru a reacției:*

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2(g) + 1/2O_2(g)$$

este $K_a = 1{,}6 \cdot 10^{-41}$ *la* 25°C, *considerînd drept stări standard, componenții puri la* 1 atm *și* 25°C. *Să se calculeze lucrul minim necesar pentru a descompune* 1 mol *de apă la* 25°C *și* 1 atm, *complet dacă:*

a) produșii se obțin separați și puri;

b) se obține un amestec stoechiometric de O_2 *și* H_2 *și se consideră comportarea ideală.*

Rezolvare

Considerînd că reactorul este izoterm reversibil și practic întreaga variație a entalpiei libere apare pe seama reacției, se poate determina lucrul minim necesar cu relația dedusă în problema 7.42.

$$l_{rev} = \Delta g_1 = RT \sum_1^c N_i \ln \frac{(a_i)_e}{(a_i)_{in}} + \eta (\Delta G_T^0 + RT \ln Q_a).$$

Deoarece, descompunerea e completă, $\eta = 1$ și fiindcă nu există component nereacționat, $N_i = 0$.

Atunci: $$l_{rev} = \Delta g_1 = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_a.$$

Coeficienții stoechiometrici sînt:

$$\nu_{H_2O} = -1, \quad \nu_{H_2} = +1 \quad \text{și} \quad \nu_{O_2} = +1/2.$$

Corespunzător:

$$l_{rev} = \Delta g_1 = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{(a_2)_e^{1/2} \cdot (a_{H_2})_e}{(a_{H_2O})_{in}}.$$

ΔG_T^0 se calculează cu relația:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a,$$

sau înlocuind:

$$\Delta G_{298}^0 = -1{,}987 \cdot 298 \cdot 2{,}303 \lg (1{,}6 \cdot 10^{-41}) = 56\,700 \text{ cal}.$$

a) Deoarece în acest caz toți componenții acestei reacții apar în stare standard (componenți puri la 1 atm și 25°C), $(a_{H_2O})_{in} = (a_{H_2})_e = (a_{O_2})_e = 1$.

Atunci:

$$l_{rev} = \Delta g_1 = \Delta G_T^0 = 56\,700 \text{ cal (mol } H_2O)^{-1}.$$

b) ΔG_T^0 e aceeași, fiind independentă de condițiile de reacție (cu excepția T), $\Delta G_{298}^0 = 56\,700$ cal.

Apa este în stare standard, deci $(a_{H_2O})_{in} = 1$.

Considerînd amestecul de H_2 și O_2 ca ideal, activitățile se pot înlocui prin fracțiile molare: $(a_i)_e = (X_i)_e$. Deci: $(X_{H_2})_e = 0{,}66$ și $(X_{O_2})_e = 0{,}33$, atunci:

$$l_{rev} = \Delta g_1 = 56\,700 + 1{,}987 \cdot 298 \cdot 2{,}303 \lg \frac{(0{,}66)\,(0{,}33)^{1/2}}{1} =$$

$$= 55\,500 \text{ cal (mol } H_2O)^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

PROBLEME PROPUSE

1. Să se calculeze constanta de echilibru a reacției

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

la 1395 K, dacă se cunosc constantele de echilibru ale următoarelor reacții:

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g);\ (K_P)_{1395} = 2{,}1 \cdot 10^{-13}$$

$$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g);\ (K_P)_{1395} = 1{,}4 \cdot 10^{-12}.$$

2. Folosind entalpiile libere de formare standard, să se calculeze valoarea constantei de echilibru pentru reacția:

$$3C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$$

la 25°C presupunînd că gazele au o comportare ideală.

$(\Delta G^0_{298})^f_{C_2H_2} = 50\,000$ cal·mol^{-1}, $(\Delta G^0_{298})^f_{C_6H_6} = 29\,760$ cal·mol^{-1}.

Arătați dacă recomandați procesul ca o metodă practică de obținere a benzenului.

3. Pentru reacția: $1/2\ N_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightleftharpoons NO(g)$ se cunosc:

$$\Delta H^0_{298} = 21\,600 \text{ cal.}$$

Substanța	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$NO(g)$
S^0_{298}, cal·mol^{-1}·K^{-1}	49,00	45,77	50,34

Să se calculeze constanta de echilibru la 298 K.

4. Un amestec de 1 mol de bioxid de carbon și 1 mol de hidrogen atinge echilibrul la temperatura de 25°C și presiunea totală de 0,1 atm. Are loc următoarea reacție:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Analiza amestecului final de reacție arată prezența a 0,16% (procente volumetrice) de oxid de carbon. Să se calculeze constanta de echilibru, considerînd că este vorba de gaze ideale.

5. Constanta de echilibru pentru reacția:

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

este $K_P = 0{,}316$ la temperatura de 1010 K. Se cere să se calculeze compoziția amestecului de gaze la echilibru la o presiune totală de 1 atm; $n^0_{SO_3} = 1$, $n^0_{SO_2} = n^0_{O_2} = 0$.

6. La 102°C constanta de echilibru a reacției

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2$$

este $K_P = 0{,}303$. Care va fi concentrația de SO_2Cl_2 la echilibru dacă inițial aceasta e nulă, iar SO_2 și Cl_2 se găsesc în concentrațiile:

a) $C^0_{SO_2} = C^0_{Cl_2} = 1$ mol·l^{-1};

b) $C^0_{SO_2} = C^0_{Cl_2} = 2$ mol·l^{-1};

c) $C^0_{SO_2} = 1$ mol·l^{-1}; $C^0_{Cl_2} = 2$ mol·l^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

7. Pentru reacția:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

K_P la temperatura de 623 K este egală cu 1,8 atm. Să se calculeze:
a) gradul de conversie a pentaclorurii de fosfor în triclorură la echilibru, cînd presiunea totală este de 18 atm; $n^0_{PCl_5} = 1$, $n^0_{PCl_3} = n^0_{Cl_2} = 0$.
b) presiunile parțiale ale celor trei substanțe la echilibru.

8. Să se calculeze gradul de conversie a etanului conform reacției:

$$C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$$

la 1 000 K, pentru $P = 1$ atm, 10 atm, și 100 atm, dacă $K_P = 0{,}39$.

9. La $T = 900$ K valoarea constantei de echilibru a reacției $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ este $K_C = 10^{11{,}4}$. Gradul de disociere al vaporilor de apă în oxigen și hidrogen la aceeași temperatură și $P = 1$ atm, este $\alpha = 10^{-7{,}5}$. Să se determine la această temperatură constantele K_P și K_C pentru reacția:

$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$$

și compoziția de echilibru, dacă $n^0_{HCl} = n^0_{O_2} = 1$, $n^0_{H_2O} = n^0_{Cl_2} = 0{,}1$.

10. O reacție de forma $A + 2B \rightleftharpoons C$ are loc în fază gazoasă la 500 K. La această temperatură $\Delta G^0_{500} = 10$ kcal. Considerînd un amestec inițial de 1 mol A și 2 moli B să se determine presiunea la care gradul de conversie în substanța A atinge 50%.

11. Cunoscînd valoarea constantei de echilibru și considerînd că inițial reactanții se află în cantități egale cu coeficienții stoechiometrici, iar produșii sînt absenți să se calculeze compoziția la echilibru pentru următoarele reacții în fază gazoasă:

	Reacțiile	*T*, K	*P*, atm	lg K_P
1	$C_6H_{11}CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH_3 + 3\,H_2$	600	1	1,27
2	$C_6H_5CH_3 + 4\,H_2 \rightleftharpoons C_7H_{16}$	700	10	−4,613
3	$C_2H_6 + iso\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons CH_2{-}CH{-}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (CH$_3$ ramificații)	600	2	0,014
4	$C_6H_6 + C_3H_6 \rightleftharpoons n\text{-}C_6H_5C_3H_7$	500	1	1,295
5	$C_6H_{20} \rightleftharpoons nC_6H_5C_3H_7 + 4\,H_2$	700	1	4,718
6	$3CH_3{-}C{\equiv}CH \rightleftharpoons C_6H_3(CH_3)_3$ 1,3,5 trimetilbenzen	1 300	0,5	3,740
7	$C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons iso\text{-}C_3H_7OH$	500	15	−2,145
8	$CH_3CHOHCH_3 \rightleftharpoons CH_3COCH_3 + H_2$	464	1	−0,126
9	$C_4H_8 + HCl \rightleftharpoons C_4H_9Cl$	400	0,5	1,15
10	$C_2H_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons C_2H_4Cl_2$	500	2	2,941
11	$CH_4 + NH_3 \rightleftharpoons HCN + 3\,H_2$	900	0,4	−2,361
12	$C_2H_4 + CO + H_2 \rightleftharpoons (CH_3)_2CHCHO$	500	5	0,192
13	$2C_5H_{10} \rightleftharpoons C_{10}H_{20}$	400	1	2,617
14	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + 2\,H_2$	475	1	0,227
15	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_6 + 2\,H_2O + H_2$	400	1	0,578

Scanned with OKEN Scanner

12. Să se stabilească cum se deplasează echilibrul reacției:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$$

la temperatura de 600°C, dacă presiunea crește de la 1 atm la 500 atm. Coeficienții de fugacitate pentru componenții puri, la 500 atm și 600°C sînt:

$$\varphi_{CO} = 1{,}09, \quad \varphi_{H_2} = 1{,}10, \quad \varphi_{CO} = 1{,}23 \quad \varphi_{H_2O} = 0{,}77.$$

13. Să se calculeze compoziția la echilibrul atins de reacția

$$CO + 2\ H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

la 350 atm și 600 K, dacă $(\Delta\ G^0_{600})^f = -28{,}52$ kcal mol^{-1} pentru alcool și $-39{,}36$ kcal·mol^{-1} pentru CO. Parametrii critici ai componenților sistemului sînt:

Substanța	P_c, atm	T_c,
CH_3OH	78,7	513
CO	35,0	134,1
H_2	12,8	32,2

Cantitățile inițiale sînt: $n^0_{CO} = 1$ mol, $n^0_{H_2} = 2$ mol și $n^0_{CH_3OH} = 0$.

14. Să se calculeze compoziția de echilibru, considerînd comportare reală a gazelor (*regula* Lewis-Randall), pentru reacțiile următoare:

Reacția	T, K	P, atm	*Cantități inițiale*, moli
$C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$	1 000	70	$n^0_{C_2H_4} = n^0_{H_2} = 1$ $n^0_{C_2H_6} = 0$
$C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH$	500	100	$n^0_{C_2H_4} = n^0_{H_2O} = 2$ $n^0_{C_2H_5OH} = 0{,}1$
$C_6H_6 + 3\ H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}$	548	100	$n^0_{C_6H_6} = 1, n^0_{H_2} = 3$ $n^0_{C_6H_{12}} = 1$
$CO + 2\ H_2 \rightleftarrows CH_3OH$	600	300	$n^0_{CO} = 1$; $n^0_{H_2} = 2$ $n^0_{CH_3OH} = 0$

Se folosesc datele termochimice standard și mărimile critice din Anexa VIII, IX, I și diagrama generalizată a coeficientului de fugacitate, Anexa IV.

15. Reacția de alchilare în fază gazoasă a propenei are loc simultan cu reacția de polimerizare a ei, la 500 K și 1 atm:

1. $C_3H_6 + C_4H_{10} \rightleftarrows C_7H_{16}$ (2,3-dimetilpentan)
2. $2\ C_3H_6 \rightleftarrows C_6H_{12}$

Scanned with OKEN Scanner

Constantele de echilibru, K_p ale reacțiilor sînt respectiv 34,5 și 7,19. Să se calculeze compoziția la echilibru dacă amestecul inițial este compus din

a) 1 mol C_3H_6 și 1 mol C_4H_{10} și

b) 3 moli C_3H_6 și 1 mol C_4H_{10}.

16. Să se calculeze compoziția la echilibru pentru reacția de izomerizare a etilbenzenului la 600 K și 1 atm în condițiile în care sînt posibile trei reacții paralele, de obținere a izomerilor *orto*, *meta* și *para*. Se cunosc următoarele date:

Substanța	$C_6H_5C_2H_5$	m-$C_6H_4(CH_3)_2$	o-$C_6H_4(CH_3)_2$	p-$C_6H_4(CH_3)_2$
(ΔG^0_{600}) kcal · mol $^{-1}$	57,646	55,099	56,403	56,067

Cantitatea inițială de etilbenzen este 1 mol.

17. Constantele de echilibru pentru reacțiile:

(1) $2H_2(g) + HCOOCH_3(g) \rightleftharpoons 2\,CH_3OH\ (g)$

(2) $CH_3OH(g) + CO(g) \rightleftharpoons HCOOCH_3(g)$

sînt date respectiv de ecuațiile:

$$\lg(K_P)_1 = \frac{3\,149}{T} - 5{,}43,$$

$$\lg\,(K_P)_2 = \frac{1\,835}{T} - 6{,}61.$$

Să se calculeze variația de entalpie standard pentru reacția:

(3) $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$.

18. Pentru reacția de hidrogenare a isopropilbenzenului, constanta de echilibru este dată de relația:

$$\lg K_P = \frac{9\,365{,}8}{T} - 10{,}707\ \lg\ T + 3{,}63 \cdot 10^{-3}\ T - 3{,}95 \cdot 10^{-7} T^2 + 9{,}8.$$

a) Să se calculeze K_P la 510 K, să se compare rezultatul cu valoarea experimentală 0,916 și să se calculeze compoziția la echilibru la $P = 1$ atm, dacă inițial reactanții sînt în cantități stoechiometrice.

b) Să se obțină funcția $\Delta H^0_T = f(T)$.

19. Să se calculeze temperatura de reducere a trioxidului de crom Cr_2O_3 cu carbon la Cr_7C_3 sau la crom pur cunoscîndu-se variația entalpiei libere standard pentru reacțiile:

a) $2/3\ Cr_2O_3(s) \rightleftharpoons 4/3\ Cr(s) + O_2(g)$; $\Delta G^0_T = 178\,500 - 41{,}40\ T$.

$4/3\ Cr(s) + 12/21\ C(s) \rightleftharpoons 4/21\ Cr_7C_3(s)$; $\Delta G^0_T = -7\,850 - 1{,}45\ T$.

$2\ C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$; $\Delta G^0_T = -53\,400 - 41{,}90\ T$.

b) $2/3\ Cr_2O_3(s) \rightleftharpoons 4/3\ Cr(s) + O_2(g)$; $\Delta G^0_T = 178\,500 - 41{,}40\ T$.

$2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$; $\Delta G^0_T = -53\,400 - 41{,}90\ T$.

Scanned with OKEN Scanner

Se presupune că presiunea oxidului de carbon rezultat din reducere este egală cu 1 atm.

20. Variația entalpiei libere standard pentru reacția

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

la temperatura de 1000 K este 6 024 cal. Să se calculeze presiunea la care carbonatul de calciu se descompune la 1000 K.

21. Pentru reacția: $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ valorile constantei de echilibru K_P la diferite temperaturi sînt:

T, K	418	448	473	498	523
K_P	$6{,}8 \cdot 10^{-2}$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	$1{,}07 \cdot 10^{-2}$	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$

Să se calculeze variația de entalpie pentru proces în intervalul de temperatură dat, variația de entalpie liberă și de entropie la 460 K.

22. Plecînd de la ecuația: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P$,

să se obțină ecuația: $\ln K_P = -\dfrac{\Delta H_T^0}{RT} + C$,

în care C este o constantă de integrare.

23. S-a studiat echilibrul reacției:

$$1/2\ MoS_2(s) + H_2(g) \rightleftharpoons 1/2\ Mo(s) + H_2S(g)$$

pe un domeniu de temperatură cuprins între 800 și 1100°C prin măsurarea valorii raportului la echilibru a presiunilor parțiale ale hidrogenului sulfurat și hidrogenului din amestecul de gaze din reactor:

t, °C	800	900	1000	1100
$(P_{H_2S}/P_{H_2}) \cdot 10^3$	2,7	8,3	12,0	31,9

Folosind datele prezentate, să se calculeze:
a) variația constantei de echilibru cu temperatura;
b) variația entalpiei de reacție și variația de entropie pentru reacție în intervalul de temperatură considerat.

24. Constanta de echilibru pentru reacția:

$$1/2N_2(g) + 3/2H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

la 450°C este $K_f = 0{,}00655$. $(\Delta H^0_{298})_{NH_3} = -11{,}04$ kcal·mol^{-1} iar capacitățile calorice ale componenților, la presiune constantă sînt date în tabelul 7.14.

Să se calculeze constanta de echilibru a reacției la 327°C.

Tabelul 7.14

Substanța	C_p^0, cal · mol^{-1}grd^{-1}
$NH_3(g)$	$8{,}04 + 7 \cdot 10^{-4}T$
$H_2(g)$	$6{,}947 - 0{,}2 \cdot 10^{-3}T$
$N_2(g)$	$6{,}449 + 1{,}413 \cdot 10^{-3}T$

25. Pentru reacția:

$$Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 1/2O_2(g);\ \Delta G_2^0(cal) = 7\,740 + 4{,}14T \lg T - 27{,}84\ T.$$

Scanned with OKEN Scanner

a) Să se calculeze temperatura la care presiunea oxigenului este egală cu 1 atm.

b) Să se exprime $\lg K_P$, ΔH_T^0 și ΔS_T^0 în funcție de temperatură.

26. Pentru reacția: $2Ag(s) + PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb(s) + 2Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

$\Delta H_{298}^0 = 53{,}22$ kcal; $\Delta G_{298}^0 = 53{,}41$ kcal și $(\Delta C_P^0)_{298} = -8{,}7$ cal $\cdot$ K^{-1}.

a) Să se calculeze constanta de echilibru K_a în funcție de temperatură. Expresia ei trebuie să conțină numai T și valorile numerice. Se pot face orice aproximații necesare.
b) Numiți un element galvanic (sau o combinație de elemente) care să se poată folosi pentru determinarea constantei K_a, pentru reacția dată la orice temperatură. Să se arate ce măsurători și calcule trebuie efectuate pentru a determina pe K_a. Presupuneți că sulfatul de plumb este complet insolubil în apă și că sulfatul de argint este suficient de solubil.
c) Să se arate cum se modifică K_a dacă activitățile ionilor sînt exprimate prin fracții molare în loc de molalități.

Scanned with OKEN Scanner

8

TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ. TERMODINAMICA STATISTICĂ. PROPRIETĂȚI ALE STĂRILOR DE AGREGARE

8.1. *Legea de distribuție a moleculelor după viteze este exprimată prin funcția de distribuție*

$$\rho(u) = A\, u^2 e^{-mu^2/2kT},$$

unde A este o constantă. Aplicînd condiția de normare să se calculeze constanta A. Să se stabilească expresiile pentru viteza cea mai probabilă (α), *viteza medie* ($\bar{u}$) *și viteza medie patratică* ($\overline{u^2}$). *Să se calculeze valorile celor trei viteze pentru CO la temperatura* 0°C.

Rezolvare

Conform teoriei cinetico-moleculare, $\rho(u)$ dă fracțiunea din numărul total de molecule care are viteza cuprinsă între u și $u + du$, indiferent de direcție ($u \geqslant 0$). Atunci condiția de normare este

$$\int_0^\infty \rho(u)\, du = 1$$

și înlocuind

$$A \int_0^\infty u^2\, e^{-mu^2/2kT} du = 1,$$

care dă $A = (4/\pi^{1/2})\,(m/2kT)^{3/2}$.

Viteza cea mai probabilă rezultă din condiția de maxim $d\rho/du = 0$. Se obține $\alpha = (2kT/m)^{1/2}$. Aplicînd relația mediei statistice se obține:

$$\bar{u} = \int_0^\infty u\rho(u)\, du = A\int_0^\infty u^3 e^{-mu^2/2kT}\, du = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2},$$

$$\overline{u^2} = \int_0^\infty u^2\rho(u)\, du = A\int_0^\infty u^4 e^{-mu^2/2kT}\, du = \frac{3kT}{m}$$

și

$$(\overline{u^2})^{1/2} = (3kT/m)^{1/2}.$$

Pentru CO la $T = 273$ K se obține:

$$\alpha = 402 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1};\quad \bar{u} = 454 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1};\quad (\overline{u^2})^{1/2} = 493 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

8.2. *Să se calculeze pentru un gaz ideal bidimensional, și respectiv tridimensional la temperatura T, fracțiunea din numărul total de molecule care au viteza mai mare decît o valoare dată u_0.*

Rezolvare

Funcția de distribuție a vitezelor pentru un gaz ideal bidimensional este

$$\rho(u) = Au\mathrm{e}^{-mu^2/2kT}.$$

Din condiția de normare

$$\int_0^\infty \rho(u)\,\mathrm{d}u = A\int_0^\infty u\,\mathrm{e}^{-mu^2/2kT}\,\mathrm{d}u = 1,$$

rezultă

$$A = m/2kT.$$

Fracțiunea din numărul total de molecule avînd viteze $u \geqslant u_0$ este:

$$\frac{N(u<u_0)}{N} = \int_{u_0}^\infty \rho(u)\,\mathrm{d}u = \frac{m}{2kT}\int_{u_0}^\infty u\,\mathrm{e}^{-mu^2/2kT} = \mathrm{e}^{-mu_0^2/kT}.$$

Pentru gazul tridimensional

$$\rho(u) = Au^2\mathrm{e}^{-mu^2/2kT},$$

cu $A = 4\pi(m/2\pi\,kT)^{3/2}$.

$$\frac{N(u<u_0)}{N} = A\int_0^{u_0} u^2\mathrm{e}^{-mu^2/2kT}\,\mathrm{d}u = A\int_0^{u_0} u^2\mathrm{e}^{-u^2/\alpha^2}\,\mathrm{d}u.$$

Efectuînd substituția $y = u/\alpha$, se obține:

$$\frac{N(u<u_0)}{N} = 4\pi^{-1/2}\int_0^{y_0} y^2\,\mathrm{e}^{-y^2}\,\mathrm{d}y,$$

cu $y_0 = u_0/\alpha$. Integrînd prin părți:

$$\frac{N(u<u_0)}{N} = 4\pi^{-1/2}\left[-\frac{1}{2}y_0\mathrm{e}^{-y_0^2} + \frac{1}{2}\int_0^{y_0}\mathrm{e}^{-y^2}\,\mathrm{d}y\right],$$

$$\frac{N(u<u_0)}{N} = erf\,(y_0) - 2\pi^{-1/2}y_0\mathrm{e}^{-y_0^2},$$

$$\frac{N(u<u_0)}{N} = erf\left(\frac{u_0}{\alpha}\right) - 2\pi^{-1/2}\left(\frac{u_0}{\alpha}\right)\mathrm{e}^{-u_0^2/\alpha^2},$$

care dă fracțiunea din numărul total de molecule cu viteze $< u_0$. Fracțiunea din numărul total de molecule cu $u \geqslant u_0$ rezultă:

$$\frac{N(u>u_0)}{N} = 1 - \frac{N(u<u_0)}{N} = 1 - erf\left(\frac{u_0}{\alpha}\right) + 2\pi^{-1/2}\left(\frac{u_0}{\alpha}\right)\mathrm{e}^{-u_0^2/\alpha^2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

8.3. *Să se calculeze raportul între numărul de molecule care au viteze mai mici decît viteza cea mai probabilă și numărul de molecule cu viteze mai mari decît viteza cea mai probabilă.*

Rezolvare:

Pentru gazul ideal:

$$\rho(u) = A u^2 e^{-mu^2/2kT}.$$

Atunci:

$$\frac{N(u<\alpha)}{N} = A\int_0^{\alpha} u^2 e^{-mu^2/2kT}\,du,$$

$$\frac{N(u>\alpha)}{N} = A\int_{\alpha}^{\infty} u^2 e^{-mu^2/2kT}\,du.$$

Cu schimbarea de variabilă $y = u\sqrt{m/2kT}$, rezultă:

$$\frac{N(u<\alpha)}{N} = A'\int_0^{1} y^2 e^{-y^2}\,dy,$$

$$\frac{N(u>\alpha)}{N} = A'\int_1^{\infty} y^2 e^{-y^2}\,dy.$$

Raportul:

$$\frac{N(u<\alpha)}{N(u>\alpha)} = \frac{\int_0^1 y^2 e^{-y^2}\,dy}{\int_1^{\infty} y^2 e^{-y^2}\,dy}.$$

Integrala de la numărător se calculează cu funcția erorilor:

$$\int_0^1 y^2 e^{-y^2}\,dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\,erf(1) - \frac{e^{-1}}{2},$$

cu

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}\,dt,$$

iar din

$$\int_0^{\infty} y^2 e^{-y^2}\,dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4},$$

rezultă

$$\int_1^{\infty} y^2 e^{-y^2}\,dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left[\frac{1}{2} + \frac{e^{-1}}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2}\,erf(1)\right].$$

Atunci:

$$\frac{N(u<\alpha)}{N(u>\alpha)} = \frac{(\sqrt{\pi}/2)\,erf(1) - e^{-1}}{\sqrt{\pi}/2 + e^{-1} + (\sqrt{\pi}/2)\,erf(1)} = 0{,}4,$$

folosind $erf(1) = 0{,}843$.

Scanned with OKEN Scanner

Observație. Reamintim integrala de forma:

$$erf(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx,$$

denumită *funcția erorilor.*

Valori ale funcției erorilor:

y	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4
$erf(y)$	0,056	0,113	0,168	0,223	0,276	0,329	0,379	0,428
0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85
0,476	0,521	0,563	0,604	0,642	0,678	0,701	0,742	0,771
0,9	0,95	1						
0,797	0,821	0,843						

Câteva integrale uzuale sînt:

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}; \quad (n = 0, 1, 2, \ldots),$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = 1/2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2},$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4a} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2},$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} = \frac{3}{8a^2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2},$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}; \quad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

8.4. *Să se stabilească locul geometric (curba) pe care se situează maximele distribuției* Maxwell-Boltzmann *a vitezelor, cînd temperatura variază. Care este raportul temperaturilor la care două curbe de distribuție se intersectează în punctul de maxim al celei de a doua curbe? Care este cel de al doilea punct de intersecție al unei curbe de distribuție cu curba (loc geometric) maximelor? Pentru ce valoare a vitezei se intersectează curbele de distribuție corespunzînd la două temperaturi diferite* $T_2 = 2T_1$?

Rezolvare

Folosind funcția de distribuție

$$\rho(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} u^2 e^{-mu^2/2kT}$$

din condiția $d\rho/du = 0$ se obține $u_{max} \equiv \alpha = (2kT/m)^{1/2}$.

Atunci

$$\rho_{max} = \frac{4}{e\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha} = \frac{0{,}83}{\alpha},$$

deci maximele au ca loc geometric hiperbola de ecuație:

$$\rho = \frac{4}{e\sqrt{\pi}} \frac{1}{u} = \frac{0{,}83}{u}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Condiția de intersecție a două curbe corespunzînd la T_1, T_2 este

$$T_1^{-3/2} e^{-mu^2/2kT_1} = T_2^{-3/2} e^{-mu^2/2kT_2},$$

din care rezultă

$$u^2 = \frac{3k \ln(T_2/T_1)}{m(1/T_1 - 1/T_2)} = \frac{3}{2} \alpha_2^2 \frac{\ln(T_2/T_1)}{T_2/T_1 - 1}.$$

Pentru ca intersecția să aibă loc în α_2

$$\frac{3}{2} \frac{\ln(T_2/T_1)}{T_2/T_1 - 1} = 1,$$

cu soluția $T_2/T_1 = 2,14$. Desigur apare și soluția banală $T_1 = T_2$. Raportul maximelor este:

$$\frac{\rho_{2max}}{\rho_{1max}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2},$$

care în cazul de față devine $\rho_{2max}/\rho_{1max} = 0,688$.

Al doilea punct de intersecție între curba de distribuție (T_1) și curba maximelor apare deci la:

$$u = \alpha_2 = \left(\frac{2kT_2}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2k \cdot 2,14\ T_1}{m}\right)^{1/2} = 1,45\ \alpha_1$$

și o valoare a funcției $\rho_1 = 0,688\ \rho_{1max}$.

Pentru $T_2 = 2T_1$ viteza la intersecția curbelor va fi:

$$u = \left(\frac{3k \ln(T_2/T_1)}{m(1/T_1 - 1/T_2)}\right)^{1/2} = \left(\frac{3kT_2 \ln 2}{m}\right)^{1/2} = 1,02\ \alpha_2.$$

8.5. *Să se calculeze fracțiunea de molecule de* N_2O_5, *care are la temperaturile de* 25°C *și* 35°C, *o energie cinetică egală sau mai mare decît* 24 700 cal · mol^{-1} *și efectul pe care îl are asupra acesteia o creștere a temperaturii cu* 10°.

Rezolvare

Conform legii de distribuție a energiei cinetice a moleculelor

$$\frac{N_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-E/RT} \sqrt{\frac{E}{RT}},$$

în care: N_E reprezintă numărul de molecule cu energia $\geq E$; N — numărul total de molecule

La 298 K: $N_E/N = 5,69 \cdot 10^{-18}$,

și la 308 K: $N_E/N = 2,17 \cdot 10^{-17}$.

$$\frac{(N_E/N)_{308\,K}}{(N_E/N)_{298\,K}} = \frac{2,17 \cdot 10^{-17}}{5,69 \cdot 10^{-18}} = 3,81.$$

Scanned with OKEN Scanner

8.6. *Să se calculeze presiunea de vapori a grafitului la temperatura de* 2603 K, *dacă se știe că la această temperatură* 0,648 mg *de carbon se scurg printr-un orificiu de* 3,25 mm^2 *în* 3,5 *ore. Se presupune că în stare gazoasă se găsesc numai atomi de carbon.*

Rezolvare

Numărul de ciocniri ale moleculelor pe o suprafață S, în timpul t este:

$$Z_p = \frac{n\bar{u}}{4} St \text{ iar } \bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Numărul de molecule din unitatea de volum n, se poate calcula folosind ecuația de stare a gazelor perfecte scrisă în forma:

$$Pv = \frac{N}{\mathcal{N}} RT; \frac{N}{v} = n = \frac{P\mathcal{N}}{RT} = \frac{P}{kT}$$

în care $\mathcal{N}$ — este *numărul lui* Avogadro; N — numărul total de molecule din sistem.

Deci se poate scrie:

$$\frac{Z_p}{St} = \frac{P}{4kT} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

Dacă considerăm în loc de molecule, moli: $Z'_p = Z_p/\mathcal{N}$ sau

$$\frac{Z'_p}{St} = \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

în care

$$Z'_p = \frac{6{,}48 \cdot 10^{-4}}{12} = 5{,}40 \cdot 10^{-5} \text{ mol},$$

iar $P = 0{,}0532 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 5{,}25 \cdot 10^{-7}$ atm.

8.7. *Să se calculeze numărul de ciocniri pe secundă dintre o moleculă cu toate celelalte și numărul de ciocniri dintre toate moleculele de azot dintr-un* m^3 *la presiunea de* 1 atm *și* 25°C. *Diametrul molecular al azotului este* $\sigma = 3{,}16$ Å.

Rezolvare

Numărul de ciocniri în unitatea de timp, dintre o moleculă cu toate moleculele de aceeași specie, n, din unitatea de volum este egal cu:

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{u}n_1,$$

iar numărul de ciocniri dintre toate moleculele de aceeași specie în unitatea de timp și de volum:

$$Zn_1 = Z_1 \cdot \frac{n_1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi\sigma^2\bar{u}n_1^2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Numărul de molecule din unitatea de volum rezultă din ecuația de stare a gazului ideal:

$$n_1 = \frac{N}{v} = \frac{p\mathcal{N}}{RT} = \frac{1 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}}{0{,}082 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = 2{,}463 \cdot 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 298}{\pi \cdot 28{,}02 \cdot 10^{-3}}} = 4{,}75 \cdot 10^{2}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}.$$

Deci: $Z_1 = 5{,}18 \cdot 10^{9}\mathrm{s^{-1}}$ și $Z_{n_1} = 6{,}376 \cdot 10^{34}\ \mathrm{s^{-1} \cdot m^{-3}}$.

8.7. *Energia de activare a reacției de descompunere a acidului iodhidric gaz, calculată pe baza ecuației lui* Arrhenius, *este de* 45 600 $\mathrm{cal \cdot mol^{-1}}$. *Dacă concentrația de acid iodhidric este de* 1 $\mathrm{mol \cdot l^{-1}}$, *să se calculeze numărul de* $\mathrm{mol \cdot l^{-1}}$ *ce reacționează pe secundă, la temperatura de* 394°C.

Rezolvare

Fracțiunea de molecule de acid iodhidric ce au energia $\geqslant$ 45 600 cal este egală cu:

$$\frac{N_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-E/RT} \sqrt{\frac{E}{RT}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-45\,600/2 \cdot 667} \sqrt{\frac{45\,600}{1{,}987 \cdot 667}} = 7{,}3 \cdot 10^{-15}.$$

Numărul de molecule care reacționează se obține din relația:

$$N_{reac} = 2Z_{n_1} \frac{N_E}{N},$$

în care:

$$Z_{n_1} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma^2 \bar{u} n_1^2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi (3{,}5 \cdot 10^{-10})^2 \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 667}{\pi \cdot 127{,}9 \cdot 10^{-3}}} \cdot (6{,}02 \cdot 10^{26})^2.$$

$$2Z_{n_1} = 6{,}6 \cdot 10^{57}.$$

Numărul de moli care reacționează este atunci:

$$\frac{N_{reac}}{\mathcal{N}} = \frac{6{,}6 \cdot 10^{23}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \cdot 7{,}3 \cdot 10^{-15} = 0{,}8\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}\ s^{-1}} = 8 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}}.$$

8.8. *Să se calculeze numărul de ciocniri dintre o moleculă de* H_2 *și toate moleculele de* I_2 *și dintre moleculele de* H_2 *și* I_2 *într-o secundă în unitate de volum* ($1\mathrm{m^3}$) *într-un amestec echimolar la* 500 K *și presiunea totală de* 2 atm. *Se cunosc:*

$$\sigma_{H_2} = 2{,}18\text{Å}, \quad \sigma_{I_2} = 3{,}76\text{Å}.$$

Rezolvare

Numărul de ciocniri dintre o moleculă de o specie cu toate moleculele de altă specie în unitate de timp și de volum este egal cu:

$$Z_{1,n_2} = \pi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 (\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2)^{1/2} n_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Numărul de ciocniri dintre toate moleculele a două specii, în unitate de timp și de volum este:

$$Z_{n_1, n_2} = n_1 Z_{1, n_2} = \pi\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 (\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2)^{1/2} n_1 n_2 =$$

$$= \pi n_1 n_2 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi}} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}},$$

în care: σ_1, σ_2 reprezintă diametrele moleculare; n_1, n_2 — numărul de molecule din unitatea de volum; $\bar{u}_1$, $\bar{u}_2$ — vitezele medii ale moleculelor de specie 1 și 2.

Se calculează $n_1 = n_2 = \frac{P\mathcal{N}}{RT} = \frac{1 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}}{0{,}082 \cdot 10^{-3} \cdot 500} = 1{,}47 \cdot 10^{25}\ \text{m}^{-3}$.

Atunci $Z_{1, n_2} = 0{,}94 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,

$$Z_{n_1, n_2} = 2{,}81 \cdot 10^{37} \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}.$$

8.9. *Să se calculeze presiunea maximă la care poate avea loc distilarea moleculară a difenileterului, dacă distanța între peretele cald și rece al aparatului este de* 1 mm, *temperatura peretelui cald este de* 150°C *și diametrul moleculei de difenileter este de* 7,47 Å.

Rezolvare

Distilarea moleculară constă în evaporarea lichidului pe o suprafață caldă și condensarea lui pe o suprafață rece plasată la o distanță mică de prima suprafață. Moleculele în trecerea lor între cele două suprafețe nu trebuie să se ciocnească una de cealaltă. Pentru aceasta, presiunea în aparat trebuie să fie astfel că distanța între suprafețe să fie cel mult egală cu drumul liber mijlociu parcurs de o moleculă. Conform teoriei cinetice a gazelor ideale, acesta este egal cu:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}.$$

Atunci pentru l cunoscut (egal cu distanța între suprafețe)

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 l}.$$

Rezultă presiunea:

$$P = \frac{n}{\mathcal{N}} RT = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 l} \frac{RT}{\mathcal{N}} = 1{,}77 \cdot 10^{-2}\ \text{mm Hg}.$$

8.10. *Să se calculeze coeficientul de autodifuzie* D, *viscozitatea* η *și conductivitatea termică* λ *pentru* H_2 *la* 600 K *și* 0,82 atm, *cunoscînd* $\sigma_{H_2} = 2{,}3$ Å *și* $C_V = 5\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

În cazul fenomenelor de transport în gaze ideale coeficientul de autodifuzie este:

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} l.$$

Viscozitatea este:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{u} l,$$

iar conductivitatea termică:

$$\lambda = \eta c_V,$$

în care C_V este căldura specifică (raportată la kg) la volum constant.
Se calculează:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{M}} = 2{,}53 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{0{,}82 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{0{,}082 \cdot 10^{-3} \cdot 600} = 3{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2} \cdot \frac{RT}{P\mathcal{N}} = \frac{0{,}082 \cdot 10^{-3} \cdot 600}{\sqrt{2}\pi(2{,}3 \cdot 10^{-10})^2 0{,}82 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}} = 4{,}25 \cdot 10^{-7} \text{ m}.$$

$$c_V = \frac{C_V}{M} = \frac{5}{2 \cdot 10^{-3}} = 2{,}5 \cdot 10^3 \text{ cal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Atunci:

$$D = \frac{1}{3} \cdot 2{,}53 \cdot 10^3 \cdot 4{,}25 \cdot 10^{-7} = 3{,}58 \cdot 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\eta = 3{,}58 \cdot 10^{-4} \cdot 3{,}3 \cdot 10^{-2} = 1{,}19 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\lambda = \eta c_V = 1{,}19 \cdot 10^{-5} \cdot 2{,}5 \cdot 10^3 = 2{,}8 \cdot 10^{-2} \text{ cal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

8.11. *Coeficientul de difuzie al cloropicrinei în aer, la* 25°C *este* $D = 0{,}088 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. *Să se calculeze diametrul de ciocnire al moleculei de cloropicrină, dacă diametrul de ciocnire pentru aer este considerat egal cu* 3,7 Å.

Rezolvare

În cazul unui amestec de două gaze ideale conform teoriei cinetice se poate scrie:

$$D_{1,2} = \frac{2}{3\pi n \sigma_{1,2}^2} \left(\frac{8kT}{\pi} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2},$$

în care n reprezintă numărul de molecule de gaz de specia 1 și 2 din unitate de volum; k — *constanta lui* Boltzmann (egală cu $1{,}380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$);

Scanned with OKEN Scanner

m_1, m_2 — masele moleculare ale gazelor; $\sigma_{1,2}$ — diametrul de ciocnire mediu definit (în funcție de diametrele celor două molecule σ_1 și σ_2) prin relația:

$$\sigma_{1,2} = 0{,}5\,(\sigma_1 + \sigma_2).$$

În condițiile date: $n = 2{,}461 \cdot 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$.

Masele moleculare sînt: $m_1 = 2{,}73 \cdot 10^{-25}$ kg și $m_2 = 0{,}478 \cdot 10^{-25}$kg.

Deci: $\sigma_{1,2} = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$ m, $\sigma_1 = 2\sigma_{1,2} - \sigma_2 = 2 \cdot 4{,}9 - 3{,}7 = 6{,}1$ Å.

8.12. *Să se calculeze contribuția translației la energia internă, entalpia, entropia, energia liberă și entalpia liberă pentru* 1 mol He *la* 25°C *și* $P = 1$ atm.

Rezolvare

Pentru He $m = M/\mathcal{N} = 4{,}003/6{,}023 \cdot 10^{23} = 6{,}645 \cdot 10^{-24}$ g.

Energia internă corespunzătoare translației este

$$U_{tr} = RT^2(\partial \ln Z_{tr}/\partial T)_V,$$

iar

$$Z_{tr} = (2\pi\, mkT/h^2)^{3/2}\, V.$$

Se obține

$$U_{tr} = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2} \cdot 1{,}987 \cdot 298 = 888\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}}.$$

$$H_{tr} = U_{tr} + RT = \frac{5}{2}RT = 1\,480\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}}.$$

$$\frac{Z_{tr}}{\mathcal{N}} = \left(\frac{2\pi \cdot 6{,}645 \cdot 10^{-27} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{(6{,}625 \cdot 10^{-34})^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{1{,}013 \cdot 10^5} = 3{,}1 \cdot 10^5.$$

$$S_{tr} = R\left[\ln \frac{Z_{tr}}{\mathcal{N}} + \frac{5}{2}\right] = 30{,}1\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}.$$

Din ecuațiile $F_{tr} = -kT \ln \mathcal{Z}_{tr}$ și $\mathcal{Z}_{tr} = \mathcal{Z}_{tr}^N/N!$

și aplicînd *aproximarea* Stirling $N! \simeq (N/e)^N$ rezultă (pentru $N = \mathcal{N}$):

$$F_{tr} = -RT\left[\ln \frac{Z_{tr}}{\mathcal{N}} + 1\right] = -8\,082\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}}.$$

$$G_{tr} = F_{tr} + RT = -RT \ln \frac{Z_{tr}}{\mathcal{N}} = -7\,490\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}}.$$

Desigur același rezultat se obține folosind relația termodinamică $G_{tr} = H_{tr} - TS_{tr}$.

Observație. Cu excepția entropiei, valorile obținute nu sînt absolute ci relative la nivelul de energie fundamental, U_0. Convențional energia acestui nivel se consideră zero, $U_0 = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

8.13. *Pentru* F *primele trei nivele electronice corespund termenilor spectrali* $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$ *și* $^4P_{5/2}$ *cu numerele de undă* $\bar{\nu}_0 = 0$, $\bar{\nu}_1 = 404\ \text{cm}^{-1}$ *și respectiv* $\bar{\nu}_2 = 102\,406{,}5\ \text{cm}^{-1}$. *Să se calculeze:*

a) fracțiunea din numărul total de atomi aflați în fiecare din cele trei nivele energetice la 1000 K.

b) energia internă, capacitatea calorică la volum constant și entropia la 1000 K *și* 1 atm.

Rezolvare

a) Energiile corespunzătoare celor trei nivele electronice ale F *sînt:* $\varepsilon_i^{el} = hc\,\bar{\nu}_i$. Atunci cu $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ J · s, $c = 3 \cdot 10^8$ m · s^{-1} și $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J · K^{-1} rezultă:

$$\varepsilon_0^{el} = 0,\ \varepsilon_1^{el}/kT = 0{,}5813,\ \varepsilon_2^{el}/kT = 147{,}2.$$

Degenerările corespunzătoare sînt: $g^{el} = 2J + 1$. Rezultă:

$$g_0^{el} = 4, \quad g_1^{el} = 2 \quad \text{și} \quad g_2^{el} = 6.$$

Funcția de partiție electronică este:

$$Z_{el} = \sum_{i=1}^{3} g_i^{el} e^{-\varepsilon_i^{el}/kT} = 5{,}118.$$

Folosind *statistica cuantică* Boltzmann-Planck

$$\frac{\bar{N}_j^{el}}{N} = \frac{1}{Z_{el}} g_i^{el} e^{-\varepsilon_j^{el}/kT},$$

rezultă fracțiunea medie de atomi („populația") în fiecare nivel:

$$\frac{\bar{N}_0^{el}}{N} = \frac{g_0^{el}}{Z_{el}} = \frac{4}{5{,}118} = 0{,}782,$$

$$\frac{\bar{N}_1^{el}}{N} = \frac{2 \cdot e^{-0{,}5813}}{5{,}118} = 0{,}218,$$

$$\frac{\bar{N}_2^{el}}{N} = \frac{6 \cdot e^{-147{,}3}}{5{,}118} \cong 0.$$

În nivelul secund (și cele superioare) se află un număr neglijabil de atomi și deci pentru calculul funcțiilor termodinamice sînt suficiente primele două nivele cuantice.

b) Contribuția electronică la proprietățile termodinamice se calculează cu funcțiile:

$$Z'_{el} = T(dZ_e/dT) = \sum_j g_j^{el} \frac{\varepsilon_j^{el}}{kT} \exp\left[-\frac{\varepsilon_j^{el}}{kT}\right],$$

$$Z''_{el} = T(dZ'_e/dT) = \sum_j g_j^{el} \left(\frac{\varepsilon_j^{el}}{kT}\right)^2 \exp\left[-\frac{\varepsilon_j^{el}}{kT}\right] - Z'_{el}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Însumînd peste cele 2 nivele, se obține: $Z'_{el} = 0{,}65$ și $Z''_{el} = -0{,}272$. Contribuția electronică la funcțiile termodinamice cerute este:

$$U_{el} = RT^2 \frac{Z'_{el}}{Z_{el}} = 252 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{V,el} = R\left[\frac{Z''_{el} + Z'_{el}}{Z_{el}} - \left(\frac{Z'_{el}}{Z_{el}}\right)^2\right] = 0{,}115 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1},$$

$$S_{el} = R\left[\ln Z_{el} + \frac{Z'_{el}}{Z_{el}}\right] = 3{,}5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Contribuțiile corespunzătoare translației sînt:

$$U_{tr} = \frac{3}{2} RT = 2\,981 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{V,tr} = \frac{3}{2} R = 2{,}981 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

iar pentru entropie se obține din

$$m = M/\mathcal{N} = 19/6{,}023 \cdot 10^{-23} = 31{,}54 \cdot 10^{-24} \text{ g},$$

$$\ln (Z_{tr}/\mathcal{N}) = \ln\left[\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{kT}{P}\right)^{5/2}\right] = 18{,}019,$$

$$S_{tr} = R\left[\ln\frac{Z_{tr}}{\mathcal{N}} + \frac{5}{2}\right] = 40{,}7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Valorile funcțiilor totale sînt:

$$U = U_{tr} + U_{el} = 3\,233 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_V = C_{V,tr} + C_{V,el} = 3{,}096 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1},$$

$$S = S_{tr} + S_{el} = 44{,}2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Observație. În multe cazuri contribuția electronică se reduce numai la termenul fundamental; Atunci $Z_{el} = g_0^1$, iar $Z'_{el} = Z''_{el} = 0$, iar U_{el}, H_{el}, $C_{V,el}$, $C_{P,el}$ sînt nule. Funcțiile S_{el}, G_{el} și F_{el} se anulează numai dacă $g_0^1 = 1$, adică nivelul fundamental este nedegenerat.

8.14. *Să se calculeze contribuția rotației la funcțiile energie internă, capacitate calorică, entropie, energie liberă și entalpie liberă pentru* HF *la* 100 K. *Distanța interatomică este* $r = 0{,}9168$ Å.

Rezolvare

Masele atomilor sînt:

$$m_H = 1{,}008/6{,}023 \cdot 10^{23} = 1{,}673 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1{,}673 \cdot 10^{-27} \text{ kg},$$

$$m_F = 19/6{,}023 \cdot 10^{23} = 31{,}54 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 31{,}54 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Masa redusă și momentul de inerție sînt:

$$m_{red} = \frac{m_H m_F}{m_H + m_F} = 1{,}59 \cdot 10^{-27} \text{ kg},$$

$$I = m_{red} r^2 = 1{,}34 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2.$$

Temperatura caracteristică de rotație este:

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 30{,}3 \text{ K}.$$

Deoarece $\theta_r/T = 0{,}303$, nu este un număr foarte mic, funcția de partiție trebuie calculată cu formula mai generală (obținută pe baza *teoremei de sumare* Euler-Mac Laurin):

$$Z_r = \frac{T}{\sigma\theta_r}\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\theta_r}{T}\right) + \frac{1}{15}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3 + \ldots\right].$$

Se obține (cu numărul de simetrie $\sigma = 1$):

$$Z_r = 3{,}3\left[1 + \frac{1}{3}0{,}303 + \frac{1}{15}(0{,}303)^2 + \frac{4}{315}(0{,}303)^3 + \ldots\right],$$

$$Z_r = 3{,}3\ [1 + 0{,}101 + 0{,}0061 + 0{,}0004] = 3{,}655.$$

Se poate demonstra că:

$$U_r = H_r = RT\frac{Z_r'}{Z_r},$$

$$S_r = R\left[\ln Z_r + \frac{Z_r'}{Z}\right],$$

$$G_r = F_r = -RT \ln Z_r,$$

$$C_{V,r} = C_{P,r} = R\left[\frac{Z_r'' + Z_r'}{Z_r} - \left(\frac{Z_r'}{Z_r}\right)^2\right],$$

cu expresiile:

$$Z_r' = T\frac{dZ_r}{dT} = \frac{T}{\sigma\theta_r}\left[1 - \frac{1}{15}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 - \frac{8}{315}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3\right],$$

$$Z_r'' = T\frac{dZ_r'}{dT} = \frac{T}{\sigma\theta_r}\left[1 + \frac{1}{15}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \frac{16}{315}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3\right].$$

Înlocuind se obțin valorile: $Z_r' = 3{,}277$ și $Z_r'' = 3{,}325$.
Rezultă:

$$U_r = H_r = 178 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{V,r} = C_{P,r} = 1{,}999 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1},$$

$$S_r = 4{,}357 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}; \quad G_r = F_r = -257{,}6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Observație. Dacă în calcule s-ar fi utilizat expresia simplificată $Z_r = T/\sigma\theta_r$, valoarea energiei interne rezultată $U_r = RT = 198{,}7$ cal · mol^{-1}, care implică o eroare de $\sim 12\%$.

Scanned with OKEN Scanner

8.15. *Să se calculeze contribuția rotației la funcția de entalpie liberă a etilenei la* 1 atm *și* 298 K, 500 K *și* 1000 K *în stare de gaz ideal. Distanțele și unghiurile interatomice sînt redate în* figura 8.1

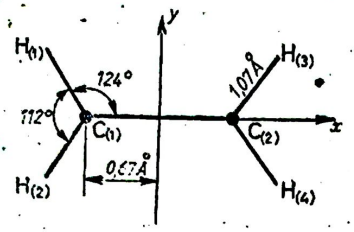


Fig. 8.1.

Rezolvare

În cazul moleculelor neliniare funcția de partiție de rotație se calculează cu relația:

$$Z_r = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\theta_x\theta_y\theta_z}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2}\right)^{3/2}(I_x I_y I_z)^{1/2},$$

unde temperatura caracteristică de rotație pentru o direcție este

$$\theta_x = h^2/8\pi^2 k I_x.$$

Calculul produsului momentelor de inerție se face conform relației:

$$I_x I_y I_z = \begin{vmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{zz} \end{vmatrix}.$$

Dacă originea axelor de coordonate se alege în centrul de masă al moleculei, expresiile termenilor din determinant sînt:

$$I_{xx} = \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2),$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i(z_i^2 + x_i^2),$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i(x_i^2 + y_i^2),$$

$$I_{xy} = I_{yx} = \sum_i m_i x_i y_i,$$

$$I_{yz} = I_{zy} = \sum_i m_i y_i z_i,$$

$$I_{xz} = I_{zx} = \sum_i m_i x_i z_i.$$

Termenii I_{xy}, I_{yz}, I_{xz} sînt denumiți *produse de inerție*. Axele de coordonate pentru care produsele de inerție sînt nule se numesc *axe principale de inerție*. Corespunzător, momentele $I_x = I_{xx}$, $I_y = I_{yy}$ și $I_z = I_{zz}$ sînt denumite *momente principale de inerție*. În general axele principale se obțin dacă una din direcții coincide cu o axă de simetrie din moleculă.

Molecula de etilenă este plană. Conform figurii 8.1 rezultă coordonatele atomilor din tabelul următor.

Atom	*a*	x_i, Å	y_i, Å	z_i, Å
H_1	1	−1,27	0,89	0
H_2	2	−1,27	−0,89	0
H_3	3	1,27	0,89	0
H_4	4	1,27	−0,89	0
C_1	5	−0,67	0	0
C_2	6	0,67	0	0

Scanned with OKEN Scanner

Produsele de inerție sînt nule deoarece s-a ales un set de axe principale. Momentele de inerție principale rezultă:

$$I_x = 0{,}53 \cdot 10^{-46}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2,$$

$$I_y = 2{,}87 \cdot 10^{-46}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2,$$

$$I_z = 3{,}40 \cdot 10^{-46}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2.$$

Funcția de partiție de rotație rezultă (cu $\sigma = 4$):

$$Z_r = 3{,}943 \cdot 10^{-2} T^{3/2},$$

iar

$$\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)_r = -R \ln Z_r = 6{,}4254 - 2{,}9805 \ln T,\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

La temperaturile 298, 500 și 1000 K se obține:

$$-10{,}5566;\ -12{,}1003 \text{ și } -14{,}1666\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Observație: Molecule neliniare sînt clasificate după valorile relative ale momentelor principale de inerție. Dacă cele trei momente de inerție sînt egale, molecula este denumită *giroscop sferic*. Dacă două momente de inerție sînt legate între ele, molecula este denumită *giroscop simetric*, iar dacă toate momentele de inerție sînt diferite, *giroscop asimetric*.

8.16. *Să se calculeze entropia* CO_2 *la* 1200 K și $P = 1$ atm. *Distanța între atomii* C—O *este* 1,162 Å, *iar numerele de undă de vibrație sînt:* $\bar{\nu}_1 = 1342{,}9\ \text{cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_2 = 667{,}2\ \text{cm}^{-1}$ (*2 moduri de vibrație*) și $\bar{\nu}_3 = 2349{,}3\ \text{cm}^{-1}$.

Rezolvare

Nivelul electronic fundamental este nedegenerat: $g_0^1 = 1$. Masa unei molecule de CO_2 este:

$$m = 44{,}01/6{,}023 \cdot 10^{23} = 73{,}05 \cdot 10^{-24}\ \text{g} = 73{,}05 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}.$$

Momentul de inerție este:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = 2m_O \cdot r_{C-O}^2 = 71{,}5 \cdot 10^{-47} \text{kg} \cdot \text{m}^2.$$

Temperatura caracteristică de rotație:

$$\theta_r = h^2/8\pi^2 Ik = 0{,}562\ \text{K},$$

cu $h = 6{,}625 \cdot 10^{-34}$ J.s și $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \text{J.K}^{-1}$.

Temperaturile caracteristice de vibrație:

$$\theta_{v_1} = hc\bar{\nu}_1/k = 1\,932\ \text{K};\quad \theta_{v_2} = 960\ \text{K};\quad \theta_{v_3} = 3380\ \text{K}.$$

Funcția de partiție de translație este:

$$\frac{Z_{tr}}{\mathcal{N}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{kT}{P}\right)^{5/2} = 3{,}7 \cdot 10^8.$$

Scanned with OKEN Scanner

Funcţia de partiţie de rotaţie este:

$$Z_r = T/\sigma\theta_r = 1\,067,$$

cu numărul de simetrie, $\sigma = 2$.

Entropia totală este dată de contribuţiile:

$$S = S_{el} + S_{tr} + S_r + S_v$$

sau

$$S = R \ln g_0^{el} + R\left[\ln \frac{Z_{tr}}{\mathcal{N}} + \frac{5}{2}\right] + R[\ln Z_r + 1] +$$

$$+ R \sum_{i=1}^{4}\left[-\ln (1 - e^{-\theta_{vi}/T}) + \frac{\theta_{vi}/T}{e^{\theta_{vi}/T} - 1}\right].$$

Înlocuind se obţine *entropia* CO_2 la 1200 K şi 1 atm:

$$S = 0 + 44{,}15 + 15{,}8 + 6{,}7 = 66{,}65 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}.$$

8.17. *Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacţia* $N_2 \rightleftharpoons 2N$ *la 5000 K. Se cunosc pentru molecula* N_2: $r = 1{,}0976$ Å, $g_0^{el} = 1$, $\bar{\nu}_v = 2\,357{,}6$ cm^{-1}, $D_0 = 9{,}757$ eV. *Pentru* N *termenul spectral fundamental este* $^4S_{3/2}$.

Rezolvare

Relaţia constantei de echilibru pentru o reacţie în fază gazoasă ideală este:

$$K_P = \frac{\prod\limits_{prod}\left(\frac{Z_i}{\mathcal{N}}\right)^{\nu_i}}{\prod\limits_{react}\left(\frac{Z_i}{\mathcal{N}}\right)^{\nu_i}} \exp\left[-\frac{\Delta H_0^0}{RT}\right].$$

Pentru reacţia dată:

$$Z_N = Z_{el} \cdot Z_{tr} = 4\left(\frac{2\pi m_N kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{P}.$$

$$Z_{N_2} = Z_{el} Z_{tr} Z_r Z_v = \left(\frac{2\pi m_{N_2} kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{P} \frac{T}{2\theta_r} (1 - e^{-\theta_v/T})^{-1}.$$

Rezultă pentru N:

$$m_N = 23{,}25 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad \text{şi} \quad Z_{tr}/\mathcal{N} = 2{,}37 \cdot 10^9.$$

$$Z_N/\mathcal{N} = 9{,}48 \cdot 10^9.$$

Pentru N_2 se obţine:

$$Z_{tr}/\mathcal{N} = 6{,}7 \cdot 10^9.$$

$$m_{red} = \frac{m_N m_N}{m_N + m_N} = \frac{m_N}{2} = 11{,}625 \cdot 10^{-27} \text{ kg},$$

$$I = m_{red} r^2 = 14 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2,$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\theta_r = h^2/8\pi^2 Ik = 2{,}875 \text{ K}; \quad Z_r = T/2\theta_r = 870,$$
$$\theta_v = hc\bar{\nu}_v/k = 3\,395; \quad \theta_v/T = 0{,}679; \quad Z_v = 2{,}03,$$
$$Z_{N_2}/\mathcal{N} = 11{,}833 \cdot 10^{12}.$$

Constanta de echilibru este:

$$K_P = \frac{(Z_N/\mathcal{N})^2}{(Z_{N_2}/\mathcal{N})} \exp\left[-\frac{\Delta H_0^3}{RT}\right] = 1{,}03 \cdot 10^{-3}.$$

Observație. Constanta de echilibru s-a calculat în ipoteza unui model intern simplu pentru N_2: rotator rigid, oscilator armonic, nivel electronic fundamental. Considerarea nivelului fundamental electronic la N_2 este rezonabilă la temperatura dată, deoarece următorul nivel are $\bar{\nu}_1^1 = 49\,774$ cm^{-1}. Pentru N aceeași aproximare este satisfăcătoare, deoarece $\bar{\nu}_1^1 = 19\,224$ cm^{-1}. Pentru calcule precise acești termeni trebuie incluși. Contribuția nucleară nu a fost considerată (prin nivelul nuclear fundamental) deoarece aceasta se reduce pe baza relației: $(g_n)_{N_2} = (g_n^0)_N^2$. Demonstrați această reducere.

8.18. *La determinarea viscozității, benzenul prezintă un timp de scurgere prin tubul capilar al unui viscozimetru, la* 20°C, *de* 94,4 *secunde; un volum egal de apă la aceeași temperatură, prezintă un timp de scurgere de* 128,4 *secunde.*

Să se calculeze viscozitatea benzenului la temperatura de 20°C, *dacă densitatea sa în aceleași condiții este* 878,65 kg · m^{-3}. *Viscozitatea apei la* 20°C $\eta^{20} = 1{,}005 \cdot 10^{-3}$ kg · m^{-1} · s^{-1}, *iar densitatea este* $\rho = 998{,}20$ kg · m^{-3}.

Rezolvare

Dacă un lichid curge laminar, cu o viteză constantă, prin tubul capilar de rază r și lungime l în timp t, volumul de lichid v, care curge este dat de *ecuația* Poiseuille:

$$v = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8\eta l},$$

în care: η este viscozitatea dinamică; ΔP — diferența de presiune la capetele capilarului cauzată de presiunea hidrostatică a lichidului.

Din ecuația scrisă se observă că viscozitatea este proporțională cu timpul de scurgere a volumului v prin tubul capilar standard și cu densitatea (deoarece ΔP este proporțională cu densitatea lichidului). Se poate scrie:

$$\eta = Ct\rho.$$

Constanta C, care este dependentă de aparatul folosit, se poate obține prin folosirea unui lichid de viscozitate cunoscută sau se poate elimina prin compararea viscozității a două lichide (viscozitate relativă).

Dacă pentru un lichid (de obicei apă) se cunoaște η_0, ρ_0, și t_0 pentru un alt lichid se definește viscozitatea:

$$\eta = \eta_0 \frac{t\rho}{t_0\rho_0}.$$

În cazul de față: $\eta = 0{,}65 \cdot 10^{-3}$ kg · m^{-1} · s^{-1}.

Observație. Viscozitatea se poate exprima ca:
— *viscozitate dinamică* având unități: g · cm^{-1} · s^{-1} (P) sau kg · m^{-1} · s^{-1} (în SI);
— *viscozitate cinematică*, pentru scopuri tehnice, η/ρ, având ca unități: cm^2 · s^{-1} (Stokes) sau m^2 · s^{-1} (în SI).

Scanned with OKEN Scanner

8.19. *O substanță, cu particule aproximativ sferice, se sedimentează într-un vas umplut cu apă timp de* 1254,3 *secunde parcurgînd un drum de* 50 cm. *Densitatea substanței, la* 20°C, *este* $3{,}151 \cdot 10^3$ kg · m^{-3}.

Folosind legea lui Stokes, *să se calculeze raza particulelor, dacă apa are o densitate de* 998,2 kg · m^{-3} *și viscozitatea de* $1{,}005 \cdot 10^{-3}$ kg · m^{-1} · s^{-1} *la* 20°C.

Rezolvare

Conform *legii lui* Stokes, rezistența opusă de mediu la căderea particulelor sferice este: $f = 6\pi\eta rv$, în care: η este viscozitatea mediului; r — raza particulei sferice; v — viteza de cădere sau ridicare a unei particule.

În stare staționară, rezistența este egală cu forța de gravitație:

$$f = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_1 - \rho_2)\, g,$$

în care: ρ_1 este densitatea particulei sferice; ρ_2 — densitatea mediului; t — timpul; g — accelerația gravitațională.

Prin compararea celor două relații, se obține:

$$\eta = \frac{2r^2g(\rho_1 - \rho_2)}{9v} = \frac{2r^2g(\rho_1 - \rho_2)\, t}{9h},$$

în care, $h = v \cdot t$ este drumul parcurs de particulă.
Deci:

$$r = 9{,}23 \cdot 10^{-6}\ \text{m} = 9{,}23\ \mu.$$

Viscozitatea lichidelor depinde în mare măsură de temperatură, scăzînd cu creșterea temperaturii.

Ecuația următoare este folosită adesea pentru a exprima această dependență:

$$\lg \eta = C + \frac{B}{T},$$

în care B, C sînt constante caracteristice unui lichid dat (problema 8.15).

8.20. *Să se calculeze viteza cu care particulele de zgură de* 1 mm *rază* (*a*) *și de* 0,5 mm *rază* (*b*) *se ridică în baia de oțel la* 1600°C.

Densitatea oțelului la 1600°C *este* $7{,}15 \cdot 10^3$ kg · m^{-3}, *iar a zgurii* $3{,}50 \cdot 10^3$ kg · m^{-3}. *Viscozitatea oțelului la* 1600°C *este* 0,0025 kg m^{-1} s^{-1}.

Rezolvare

Conform *ecuației lui* Stokes:

$$v = \frac{2}{9} g r^2 \frac{\rho_1 - \rho_2}{\eta}$$ (problema 8.19).

Scanned with OKEN Scanner

Deci:

$$a)\ v = \frac{2}{9} \cdot 9{,}81(10^{-3})^2 \cdot \frac{(7{,}15 - 3{,}50) \cdot 10^3}{0{,}0025} = 3{,}17\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$b)\ v = \frac{2}{9} \cdot 9{,}81(0{,}5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot \frac{(7{,}15 - 3{,}50)10^3}{0{,}0025} = 0{,}80\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Deoarece viteza de ridicare este proporțională cu pătratul razei particulelor de zgură, o creștere a diametrului de 2 ori mărește viteza de 4 ori.

8.21. *Tensiunea superficială a unei soluții formate de o substanță organică cu apa prezintă următoarea dependență de concentrația molară:*

$$\gamma_0 - \gamma = 31{,}5 \lg (1 + 21{,}75\ C)$$

la temperatura de 17°C. γ_0 este tensiunea superficială a apei. Utilizînd ecuația izotermei de adsorbție Gibbs, *să se calculeze concentrația de exces pe unitate de suprafață (Γ) în soluție 0,01 M. Să se stabilească valoarea limită pentru Γ cînd $C \to \infty$.*

Rezolvare

Aplicînd ecuația *izotermei de adsorbție* Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\frac{d\gamma}{d \ln C} = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dC},$$

se obține:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{31{,}5}{2{,}303} \cdot \frac{21{,}75}{1 + 21{,}75\ C} = \frac{297{,}5\ C}{RT(1 + 21{,}75\ C)}.$$

Pentru $C = 0{,}01\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: $\Gamma = 1{,}014 \cdot 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$.
Pentru $C \to \infty$:

$$\lim_{C \to \infty} \Gamma = \lim_{C \to \infty} \frac{297{,}5\ C}{RT(1 + 21{,}75\ C)} = \frac{297{,}5}{21{,}75\ RT},$$

la 17°C:

$$\lim_{C \to \infty} \Gamma = \frac{297{,}5}{21{,}75 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 290} = 5{,}7 \cdot 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

8.22. *Să se calculeze energia de activare de curgere, pentru acetonă dacă se cunoaște variația viscozității acesteia cu temperatura:*

t, °C	−60	−30	0	30
$\eta \cdot 10^3$, kg · m^{-1} s^{-1}	0,932	0,575	0,399	0,295

Rezolvare

Dependența viscozității lichidelor de temperatură este dată de relația:

$$\eta = A \cdot e^{E/RT},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care: E reprezintă energia de activare de curgere; A — o constantă. Logaritmînd relaţia se obţine:

$$\lg \eta = \lg A + \frac{E}{2{,}303\ R}\ \frac{1}{T}.$$

Din reprezentarea grafică $\lg \eta$ funcţie de $1/T$ se obţine o dreaptă a cărei pantă este egală cu $\frac{E}{2{,}303\ R}$.

Valorile calculate pentru toate temperaturile sînt date în tabelul 8.1.

Tabelul 8.1

t, °C	−60	−30	0	30
$\frac{1}{T}\,10^3$	4,7	4,1	3,7	3,3
$\lg \eta$	−3,031	−3,241	−3,4	−3,53

Din figura 8.2 rezultă $\frac{E}{2{,}303\ R} = 0{,}35 \cdot 10^3$.

Deci:

$$E = 2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 0{,}35 \cdot 10^3 = 1{,}612\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

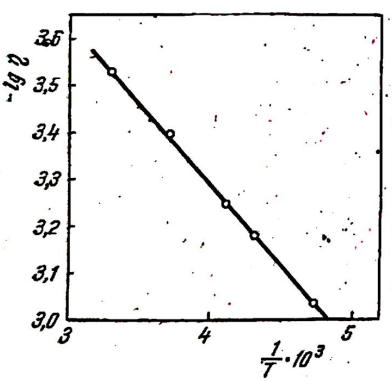


Fig. 8.2.

8.23. *Coeficientul de temperatură al viscozităţii apei este* $2{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. *La temperatura de* 20°C *viscozitatea apei este:* $\eta = 1{,}005 \cdot 10^{-3} \cdot \text{kg m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. *Ce variaţie de temperatură este admisă, dacă se impune o precizie de determinare a viscozităţii de* $\pm 0{,}2\%$?

Rezolvare

Coeficientul de temperatură este:

$$\frac{\Delta \eta}{\Delta T} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Variaţia de temperatură admisă este:

$$\Delta T = \Delta \eta / 2{,}5 \cdot 10^{-5}.$$

Pentru

$$\Delta \eta = \pm \frac{0{,}2}{100} \cdot 1{,}005 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-6}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

şi

$$\Delta T = \pm \frac{2 \cdot 10^{-6}}{2{,}5 \cdot 10^{-5}} = \pm\ 0{,}08\ \text{K}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci, în cursul unei măsurători la 20°C pentru a se obține precizia dorită, temperatura poate să varieze între 19,92 și 20,08°C.

8.24. *În tabelul* 8.2 *sînt prezentate cîteva date privitoare la dependența tensiunii superficiale și densității alcoolului hexilic de temperatură. Să se calculeze constanta* K_γ *din ecuația* E ő t v ő s *pentru temperaturile date.*

Tabelul 8.2

t, °C	$\gamma \cdot 10^3$, N·m^{-1}	$\rho \cdot 10^3$, kg·m^{-3}
85	21,04	0,77024
105	19,41	0,75341
125	17,75	0,73550
145	15,96	0,71618

Rezolvare

Conform *ecuației* E ő t v ő s energia molară superficială $\gamma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ este o funcție liniară de temperatură, fapt ce poate fi exprimat prin relația:

$$-\frac{d}{dT}\left[\gamma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}\right] = K_\gamma \quad (\textit{ecuația lui } \text{E ő t v ő s})$$

în care:

γ este tensiunea superficială; M — masa molară; ρ — densitatea lichidului; K_γ — *constanta lui* E ő t v ő s (pentru lichide normale).

$$K_\gamma = 2{,}12 \cdot 10^{-7} \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2/3}$$

Semnul (—) arată că energia superficială molară scade la creșterea temperaturii.

Prin integrarea ecuației se obține pentru două temperaturi:

$$-\left[\gamma_2\left(\frac{M}{\rho_2}\right)^{2/3} - \gamma_1\left(\frac{M}{\rho_1}\right)^{2/3}\right] = K_\gamma (T_2 - T_1).$$

Relația permite calculul *constantei lui* E ő t v ő s din date experimentale. De exemplu:

$$-19{,}41 \cdot 10^{-3}\left(\frac{102{,}17 \cdot 10^{-3}}{0{,}75341 \cdot 10^{-3}}\right)^{2/3} + 21{,}04 \cdot 10^{-3}\left(\frac{102{,}17}{0{,}77024}\right)^{2/3} = K_\gamma (378 - 358).$$

$$K_\gamma = 1{,}75 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2/3}.$$

Valorile calculate sînt prezentate în tabelul 8.3.

Tabelul 8.3

Intervalul de temperatură, °C	$K_\gamma \cdot 10^7$
85—105	1,75
105—125	1,81
125—145	2,02

Observație. Din valorile calculate pentru K_γ se observă că acestea variază cu temperatura. W. Ramsay și Shields explică acest fenomen prin faptul că alcolii prezintă fenomenul de asociere în stare lichidă. Pentru astfel de substanțe, ecuația dată ia forma:

$$-\frac{d}{dT}\left[\gamma\left(\alpha\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}\right] = K'_\gamma = 2{,}12 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2/3},$$

în care α este gradul de asociere.

Scanned with OKEN Scanner

Din compararea celor două forme ale ecuației se obține:

$$\alpha^{2/3} = \frac{K'_\gamma}{K_\gamma} = \frac{2{,}12 \cdot 10^{-7}}{K\gamma}.$$

La temperatura critică, tensiunea superficială este zero, astfel că se poate scrie:

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = K_1(T_c - T),$$

în care T_c reprezintă temperatura critică.

8.25. *Să se calculeze tensiunea superficială a apei la* 50°C *dacă densitatea apei la această temperatură este* 990 kg · m^{-3}. *Tensiunea superficială este la* 18°C 0,0728 N · m^{-1}, *iar constanta lui* Eötvös *este* 1,1 · 10^{-7} · J · K^{-1} · · mol$^{-2/3}$.

Rezolvare

Tensiunea superficială scade cu temperatura, devenind nulă la temperatura critică. Conform *relației lui* Eötvös se poate scrie pentru cele două temperaturi (problema 8.24):

$$\gamma_{T_1}\left(\frac{M}{\rho_1}\right)^{2/3} - \gamma_{T_2}\left(\frac{M}{\rho_2}\right)^{2/3} = K_\gamma(T_2 - T_1),$$

sau

$$\gamma_{T_1}\rho_1^{-2/3} = \frac{K_\gamma}{M^{2/3}}(T_2 - T_1) + \gamma_{T_2}\rho_2^{-2/3}.$$

Înlocuind: $\gamma_{50} = 6{,}77 \cdot 10^{-2}$ N · m^{-1}.

8.26. *La măsurarea tensiunii superficiale s-a constatat că alcoolul metilic se ridică la o înălțime de* 4,55 cm *în tubul capilar cu raza de* 0,01294 cm. *Știind că densitatea metanolului la temperatura de lucru de* 15°C *este* 0,79577 g · cm^{-3}, *să se calculeze tensiunea superficială a acestuia la* 15°C, *presupunînd că substanța udă perfect pereții capilarului.*

Rezolvare

În cazul cufundării unui tub capilar de sticlă într-un lichid care umezește suprafața sa, lichidul se ridică în capilar datorită tensiunii superficiale. Poziția de echilibru este dată de situațiile în care forța ce corespunde greutății coloanei $\pi r^2 h\,\rho g$ este egală cu forța capilară: $2\pi r\gamma\cos\theta$, care acționează în sens opus greutății coloanei. Prin egalarea celor două forțe se obține relația ce permite calculul tensiunii superficiale:

$$\gamma = \frac{h\rho g r}{2\cos\theta},$$

în care: θ este unghiul de umectare; r — raza tubului capilar; g — accelerația gravitațională; h — înălțimea coloanei de lichid.

Pentru un lichid ce umectează perfect $\theta = 0$, deci $\cos\theta = 1$, iar

$$\gamma = \frac{h\rho g r}{2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezultă:

$$\gamma = 2{,}35 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}.$$

Observație. Lichidele ce nu umectează pereții tubului capilar manifestă o tendință contrară, astfel că nivelul lor în tub este mai scăzut decît în vas, fenomen numit depresiune capilară. Pentru acest caz se utilizează aceleași relații de calcul.

8.27. *Să se calculeze tensiunea superficială a benzenului la* 20°C *pe baza parachorului,* $\mathcal{P}$ *și să se compare valoarea obținută cu cea experimentală,* $\gamma = 297 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$. *Densitatea la aceeași temperatură este* $\rho = 878{,}6\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

Se dau în tabelul 8.4 *cîteva valori mai des întîlnite pentru parachor, corespunzînd unor atomi sau tipuri de legătură moleculară, la temperatura camerei (unități* g, cm, s, mol).

Tabelul 8.4

Atom	$\mathcal{P}_a$	*Tip de legătură*	$\mathcal{P}_l$
C	4,8	Simplă	0
N	12,5	Dublă	23,2
H	17,1	Triplă	46,6
O	20,0	Inel cu 3 atomi	16,7
F	25,7	Inel cu 4 atomi	11,6
P	37,7	Inel cu 5 atomi	8,5
S	48,2	Inel cu 6 atomi	6,1
Cl	54,3		

Rezolvare

Relația de calcul a tensiunii superficiale din parachor la temperaturi depărtate de cea critică este: $\gamma = \left(\frac{\mathcal{P}\rho}{M}\right)^4$, în care $\mathcal{P}$, parachorul poate fi calculat pe baza structurii substanței din valorile parachorului atomilor ce compun molecula și ale legăturilor din aceasta, prin însumare:

$$\mathcal{P} = \sum_i n_i \mathcal{P}_{ai} + \sum_j n_j \mathcal{P}_{lj},$$

în care: $\mathcal{P}_{ai}$ reprezintă valorile parachorului pentru atomii care formează molecula; $\mathcal{P}_{lj}$ — valorile parachorului pentru diferitele tipuri de legături din moleculă; n_i, n_j — numărul de atomi respectiv de legături.

În cazul benzenului parachorul se calculează prin însumarea următoarelor valori:

6 atomi C	$6 \cdot 4{,}8$	$= 28{,}8$
6 atomi H	$6 \cdot 17{,}1$	$= 102{,}6$
3 legături duble	$3 \cdot 23{,}2$	$= 69{,}6$
3 legături simple		$= 0$
1 inel de 6 atomi		$= 6{,}1$
Total		$\mathcal{P} = 207{,}1$

Atunci:

$$\gamma = 2{,}925 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}.$$

Rezultatul concordă satisfăcător cu valoarea experimentală.

Scanned with OKEN Scanner

8.28. *Într-un cuptor* Siemens-Martin *topitura are o înălțime* $h = 800$ mm. *La* 1527°C *tensiunea superficială a oțelului este* $\gamma = 1{,}5\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$, *iar densitatea sa este* $\rho = 7 \cdot 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.
Viscozitatea este o funcție de temperatură de forma:

$$\lg \eta\ (\text{Poise}) = -1{,}998 + \frac{1{,}49 \cdot 10^3}{T}.$$

Conform unor măsurători de tensiune superficială, presiunea necesară formării bulelor de gaz la limita inferioară a topiturii este $P = 1{,}6$ atm.

Să se calculeze raza bulelor de CO *care se formează în topitură și timpul necesar ca acestea să ajungă de la limita inferioară a topiturii la suprafața acesteia. Să se calculeze, de asemenea, timpul necesar ca o particulă de zgură de formă sferică având raza* $r_z = 0{,}05$ cm *și densitatea* $\rho_z = 2{,}5 \cdot 10^3 \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ *să urce de la limita inferioară a topiturii la suprafață.*

Rezolvare

La temperatura de 1527°C η are valoarea:

$$\lg \eta = -1{,}998 + \frac{1{,}49 \cdot 10^3}{1{,}8 \cdot 10^3} = 0{,}067 \quad \text{Poise} = 0{,}67\ \mathrm{kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}}.$$

Pentru calculul razei bulelor de CO se poate proceda astfel:

— presiunea P la baza topiturii este dată de suma presiunilor din cuptor (P_a), a presiunii hidrostatice (P_h) și a presiunii capilare necesare formării bulelor (P_{cap}):

$$P = P_a + P_h + P_{cap} = 1{,}6\ \text{atm} = 1{,}6 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5\ \mathrm{N \cdot m^{-2}};$$

— presiunea din cuptor este practic egală cu cea atmosferică, $P_a = 1$ atm $= 1{,}013 \cdot 10^5 \mathrm{N \cdot m^{-2}}$;

— presiunea hidrostatică este:

$$P_h = \rho g h = 7 \cdot 10^3 \cdot 9{,}8 \cdot 0{,}8 = 54{,}9 \cdot 10^3\ \mathrm{N \cdot m^{-2}};$$

— presiunea capilară, considerînd umectare perfectă (vezi problema 8.26) este:

$$P_{cap} = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \cdot 1{,}5}{r} = \frac{3}{r}\ \mathrm{N \cdot m^{-2}},$$

atunci:

$$1{,}6 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 = 1{,}013 \cdot 10^5 + 54{,}9 \cdot 10^3 + \frac{3}{r}$$

și

$$r = 5{,}2 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m}.$$

Pentru calculul timpului de urcare a bulelor se utilizează relația (vezi problema 8.19):

$$t = \frac{9h\eta}{2g(\rho_l - \rho_b)r^2},$$

în care diferența densităților a fost inversată, dată fiind ascensiunea bulelor.

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd $\rho_i \gg \rho_b$ se obține: $t = 1{,}7$ s.
Analog rezultă pentru o particulă de zgură: $t = 2{,}2$ s.

8.29. *Cunoscînd polarizația moleculară P, a vaporilor de apă să se calculeze momentul de dipol al apei. Polarizația moleculară este calculată cu relația:*

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \frac{M}{\rho}$$

în care ε este constanta dielectrică

T, K	384,3		420,1		444,7	484,1		522,0	
P, $cm^3 \cdot mol^{-1}$	57,5	57,3	53,6	53,4	50,1	46,9	46,7	43,4	43,4

Rezolvare

Dependența între polarizația moleculară și dipolmoment este dată de *ecuația lui* Debye:

$$P = \frac{4}{3}\pi\mathcal{N}\alpha + \frac{4}{3}\pi\mathcal{N}\frac{\mu^2}{3kT},$$

în care: $\mathcal{N}$ — *numărul lui* Avogadro,
α — polarizabilitatea;
μ — momentul de dipol;
k — *constanta lui* Boltzmann

sau

$$P = a + \frac{b}{T}.$$

Din reprezentarea grafică $P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se obține o dreaptă cu panta $b = 20\,700$

Dipolmomentul este egal cu:

$$\mu = 0{,}0128 \sqrt{b} \cdot 10^{-18} = 1{,}84 \text{ D}.$$

8.30. *Să se calculeze dipolmomentul ciclohexanolului, cunoscînd constantele dielectrice și densitățile unor soluții diluate de ciclohexanol în benzen, la* 20°C. *Refracția molară a ciclohexanolului este* 29,70.

$X_2 \cdot 10^3$	0	6,69	11,16	24,37	31,20	53,38	81,22
ρ, $g \cdot cm^{-3}$	0,87927	0,87964	0,87991	0,88075	0,88117	0,88273	0,88467
ε	2,2836	2,3186	2,3409	2,4066	2,4402	2,5492	2,6921

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Dependența între polarizația moleculară P și constanta dielectrică ε este dată de *ecuația* Mosotti-Clausius:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}.$$

Presupunînd că în soluții diluate sînt valabile relațiile:

$$\overline{M} = X_1 M_1 + X_2 M_2, \quad P = X_1 P_1 + X_2 P_2$$

se poate scrie pentru o soluție diluată a unei substanțe polare (ciclohexanolul) într-un solvent nepolar (benzenul)

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\rho_{1,2}} = P_1 X_1 + P_2 X_2.$$

Deci

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - P_1 X_1}{X_2}.$$

Prin reprezentare grafică P_2 funcție de X_2 și extrapolare se obține $(P_2)_0$ — polarizația moleculară la diluție infinită (stare în care moleculele substanței polare sînt separate între ele de moleculele substanței nepolare și se comportă asemănător cu gazele).

$$(P_2)_0 = (P_2)_{deplasare} + (P_2)_{orientare} = \frac{4}{3} \pi \mathcal{N} \alpha + \frac{4}{3} \pi \mathcal{N} \frac{\mu^2}{3kT}.$$

Polarizația de deplasare este practic egală cu refracția moleculară R.

Deci, $(P_2)_{orientare} = (P_2)_0 - (R_2)$.

Relația între polarizație și dipolmoment rezultă:

$$\mu = 0{,}0128 \sqrt{[(P_2)_0 - (R_2)]T}.$$

Din reprezentarea grafică $P_2 = f(x_2)$ și extrapolare se obține

$$(P_2)_0 = 112$$

și

$$\mu = 0{,}0128 \sqrt{(112 - 29{,}7)293{,}2} = 1{,}99 \text{ D}.$$

8.31. *Folosind legea lui* Kopp, *să se calculeze capacitatea calorică molară a substanțelor date în tabelul* 8.5 *și să se compare valorile obținute cu datele experimentale.*

Tabelul 8.5

Substanța	C_p^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}, (*la temperatura camerei*)
AgCl	12,58
$ZnCl_2$	18,56
$AsCl_3$	25,21
K_2ZnCl_4	43,40

Rezolvare

Conform *legii lui* Kopp, capacitatea calorică molară a unui compus este egală cu suma capacităților calorice ale atomilor.

$$C_p^0 = \sum_i n_i (C_p^0)_i.$$

Scanned with OKEN Scanner

În această ecuație n_i este numărul de atomi de speța i a căror capacitate calorică atomică este $(C_P^0)_i$.

Prin combinarea *legii lui* Kopp și a *regulii* Dulong-Petit se obține: $C_P^0 = 6{,}2\ n$.

Capacitatea calorică atomică a unui element la temperatura camerei este aproximativ 6,2 cal · mol^{-1} · K^{-1}. (Dulong-Petit).

Rezultatele obținute sînt date în tabelul 8.6.

Concordanța între datele calculate și cele experimentale este bună.

$$\varepsilon_r = \pm\,[(C_P^0)_{calc} - (C_P^0)_{ex}]/(C_P^0)_{ex}.$$

Observație. Pentru a calcula capacitatea calorică molară a substanțelor ce conțin atomi cu un volum mic și cu un punct de topire ridicat, în loc de 6,2 cal · mol^{-1} · K^{-1}, se folosesc valorile din tabelul 8.7.

Tabelul 8.6

Substanța	AgCl	$ZnCl_2$	$AsCl_3$	K_2ZnCl_4
C_P^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}	12,4	18,6	24,8	43,4
ε_r	0,014	0,002	0,016	0

Tabelul 8.7

Element	$(C_P^0)_i$	*Element*	$(C_P^0)_i$
Carbon	1,8	Oxigen	4,0
Hidrogen	2,3	Fluor	5,0
Bor	2,7	Fosfor	5,4
Siliciu	3,8	Sulf	5,4

8.32. *După* Einstein, *energia internă a unui corp solid se exprimă prin relația:*

$$U = 3R\frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}.$$

Să se obțină din aceasta, expresia capacității calorice a corpului solid la volum constant.

Rezolvare

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Pentru ușurință se pot face substituțiile:

$$\frac{\theta}{T} = x \text{ și } e^x - 1 = y$$

Atunci:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V.$$

Derivatele au expresiile:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_V = -3R\frac{\theta}{y^2};\quad \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_V = e^x;\quad \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V = -\frac{\theta}{T^2}$$

Atunci:

$$C_V = \left(-\frac{3R\theta}{y^2}\right)(e^x)\left(-\frac{\theta}{T^2}\right) = 3R\frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$C_V = 3R \cdot E\left(\frac{\theta}{T}\right) = 3R \cdot E(x),$$

în care:

$E\left(\frac{\theta}{T}\right)$ este *funcția lui* Einstein; θ — temperatura caracteristică (problema 8.33).

8.33. *Punctul de topire al* Al *este* 932 K, *masa atomică este* 26,98, *iar densitatea* 2,66 g · cm^{-3}. *Să se calculeze temperatura caracteristică și capacitatea calorică,* C_V, *la* 323, 366 K *și* 732 K *pentru* Al:

a) după ecuația lui Einstein;

b) după ecuația lui Debye *pentru temperaturi medii.*

Rezolvare

Frecvența de vibrație pentru atomi sau molecule considerate ca oscilatori liniari este dată de *relația lui* Lindenmann:

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_t}{MV^{2/3}}},$$

în care T_t este temperatura de topire; M — masă molară (g · mol^{-1}); V — volumul molar (cm^3 · mol^{-1}).

Pentru Al:

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{26{,}98}{2{,}66}; \quad \nu = 7{,}6 \cdot 10^{12}\ \text{s}^{-1}.$$

Temperatura caracteristică va fi: $\theta = h\nu/k = 366$ K.

a) Conform relației lui Einstein (problema 8.32):

$$C_V = 3R \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} = 3R \cdot E\left(\frac{\theta}{T}\right).$$

Raportul:

$$\theta/T = \frac{366}{323} = 1{,}13, \text{ la } 323 \text{ K}$$

și

$$\theta/T = \frac{366}{366} = 1, \text{ (la } 366 \text{ K)}, \quad \theta/T = \frac{366}{732} = 0{,}5 \text{ (la } 732 \text{ K)},$$

Scanned with OKEN Scanner

atunci capacitatea calorică este:

la 323 K: $C_V = 5{,}96 \dfrac{1{,}13^2 \cdot e^{1{,}13}}{(e^{1{,}13} - 1)^2} = 5{,}35$ cal · mol^{-1} · K^{-1}.

la 366 K: $C_V = 5{,}96 \dfrac{1^2 \cdot e}{(e - 1)^2} = 5{,}52$ cal · mol^{-1} · K^{-1};

la 732 K: $C_V = 5{,}96 \dfrac{0{,}5^2 \cdot e^{0{,}5}}{(e^{0{,}5} - 1)^2} = 5{,}86$ cal · mol^{-1} · K^{-1}.

b) *Conform relației* Debye pentru temperaturi medii:

$$C_V = 3R\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{560}\left(\frac{\theta}{T}\right)^4\right],$$

atunci:

la 323 K: $C_V = 5{,}60$ cal · mol^{-1} · K^{-1}

la 366 K: $C_V = 5{,}67$ cal · mol^{-1} K^{-1} și

la 732 K: $C_V = 5{,}89$ cal · mol^{-1} K^{-1}.

Pentru temperaturi mari: $C_V \cong 3R$,
ceea ce la $T > 732$ K conduce la $C_V = 5{,}96$ cal · mol^{-1} · K^{-1}.

8.34. Giauque și Meads *au măsurat capacitățile calorice molare pentru diferite solide, pe un interval de temperaturi cuprins între* 15 *și* 300 K. *Datele obținute pentru capacitatea calorică a cuprului sînt prezentate în tabelul* 8.8.

Tabelul 8.8

T, K	C_V, cal · mol^{-1} · K^{-1}	T, K	C_V, cal · mol^{-1} · K^{-1}
30	0,412	150	4,840
40	0,901	200	5,325
50	1,491	250	5,573
100	3,821	300	5,667

Temperatura caracteristică a Cu *este* $\theta = 312{,}7$ K.

Folosind temperatura caracteristică și ecuația Debye *să se calculeze capacitatea calorică atomică a cuprului la temperaturile date în tabelul* 8.8 *și să se compare cu valorile obținute experimental.*

Rezolvare

Conform *teoriei* Debye asupra capacităților calorice ale solidelor, dependența acestora de temperatură este dată de relația:

$$C_V = 3nRD(x),$$

Scanned with OKEN Scanner

în care n este numărul de atomi în moleculă, $D(x)$ este funcţia Debye definită prin ecuaţia:

$$D(x) = 3\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2}\, dx,$$

θ — este temperatura caracteristică, iar $x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu}{kT}$.

Pentru diferite temperaturi, date în tabelul 8.8 se calculează $\left(\frac{\theta}{T}\right)$ şi pentru aceste valori se caută valorile *funcţiei* Debye (vezi anexa VI). De exemplu:

pentru $T = 30$ K, $\frac{\theta}{T} = 10{,}43$ şi $D(x) = 0{,}06626$.

C_V pentru o substanţă monoatomică este un multiplu de $3R$ al *funcţiei* Debye, astfel:

$$C_V = 3 \cdot 1{,}987 \cdot 0{,}06626 = 0{,}395 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Valorile calculate pentru toate temperaturile sînt date în tabelul 8.9.

Tabelul 8.9

T, K	$\frac{\theta}{T}$	C_V	T, °K	$\frac{\theta}{T}$	C_V
30	10,43	0,395	150	2,09	4,84
40	7,82	0,870	200	1,56	5,30
50	6,26	1,45	250	1,25	5,52
100	3,13	3,81	300	1,04	5,65

O comparaţie între datele din tabelul 8.8 şi tabelul 8.9 referitoare la valorile lui C_V arată o concordanţă bună între acestea.

Observaţie. Ecuaţia Debye dă rezultate foarte bune pentru exprimarea dependenţei de temperatură a capacităţilor calorice ale metalelor ce cristalizează în sistemul cubic şi hexagonal, dar pentru substanţele ce prezintă o slabă simetrie cristalină, nu este satisfăcătoare. O soluţionare a acestor probleme o prezintă *teoria* Born-Karman.

La temperaturi foarte scăzute ecuaţia de calcul pentru C_V are următoarea formulă simplă:

$$C_V = \frac{234\, R}{\theta^3}\, T^3,$$

care este foarte potrivită pentru extrapolarea la temperaturi scăzute a capacităţilor calorice în vederea calculării valorilor absolute ale entropiei.

Funcţia lui Debye se întîlneşte şi în formula:

$$D(x) = 3\left[4\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{\theta}{T}\, \frac{1}{e^{\theta/T} - 1}\right].$$

Să se obţină această relaţie din ecuaţia dată prin integrare prin părţi.

Scanned with OKEN Scanner

8.35. *Valorile temperaturilor caracteristice pentru clorura de potasiu sînt:*

$$\theta_{D_1} = 289;\ \theta_{D_2} = 170;\ \theta_{D_3} = 150;\ \theta_E = 186,$$

în care: θ_{D_1}, θ_{D_2} *și* θ_{D_3} *reprezintă temperaturile caracteristice ce corespund funcțiilor* Debye *pe trei direcții perpendiculare în cristal și* θ_E, *temperatura caracteristică, corespunzînd funcției* Einstein *care exprimă vibrația legăturii ionice* K — Cl.

a) Folosind datele prezentate, să se calculeze capacitatea calorică molară a clorurii de potasiu la volum constant, pentru temperaturile din tabelul 8.10 *și să se compare cu rezultatele obținute experimental date în același tabel.*

b) Să se stabilească în ce măsură vibrația legăturii ionice K — Cl *la temperatura de* 31,5 K *și* 267,6 K *contribuie la valoarea totală a capacității calorice molare a clorurii de potasiu.*

Tabelul 8.10

T, K	C_V		T, K	C_V	
	exp.	calc.		exp.	calc.
31,5	2,23	2,21	155,3	10,75	10,75
50,1	5,11	5,19	201,8	11,20	11,21
81,0	8,18	8,34	220,4	11,36	11,32
101,7	9,24	9,43	267,6	11,62	11,50

Rezolvare

a) Conform teoriei Born-Karman relația de calcul pentru capacitatea calorică a substanțelor cristaline este:

$$C_V = R\left[\sum_{i=1}^{3} D(x_i) + \sum_{j=1}^{3(n-1)} E(x_j)\right]$$

în care: $D(x_i)$ este *funcția* Debye; $E(x_j)$ — *funcția* Einstein; n — numărul de atomi din moleculă.

Conform acestei ecuații, capacitatea calorică molară a unei substanțe este suma a trei *funcții* Debye corespunzătoare vibrațiilor solidului în trei direcții perpendiculare, la acestea adăugîndu-se contribuția mișcărilor liniare armonice a diferitelor legături din moleculă, respectiv $3(n-1)$ vibrații reprezentate de tot atîtea *funcții* Einstein.

În cazul de față, fiind vorba de o moleculă biatomică, ecuația C_V devine:

$$C_V = R[D(x_1) + D(x_2) + D(x_3) + 3E(x)],$$

în care diferitele funcții corespund valorilor temperaturilor caracteristice date în problemă.

Valorile $\frac{\theta_{D_1}}{T}$, $\frac{\theta_{D_2}}{T}$, $\frac{\theta_{D_3}}{T}$, $\frac{\theta_E}{T}$ se calculează pentru temperaturile propuse. Valorile capacităților calorice corespunzătoare sînt date în tabelul 8.10. Valorile *funcțiilor* Debye și Einstein sînt luate din anexele V și VI.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu de calcul:

$$T = 31{,}5 \text{ K}$$

$$\frac{\theta_{D_1}}{T} = 9{,}15;\ (D(x_1) = 0{,}102,$$

$$\frac{\theta_{D_2}}{T} = 4{,}76;\ D(x_2) = 0{,}399,$$

$$\frac{\theta_{D_3}}{T} = 5{,}40;\ D(x_3) = 0{,}325,$$

$$\frac{\theta_E}{T} = 5{,}90;\ E(x) = 0{,}096.$$

$$C_V = 1{,}987(0{,}102 + 0{,}399 + 0{,}325 + 3 \cdot 0{,}096) = 2{,}21 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Se observă că valorile obținute concordă foarte bine cu valorile experimentale.

b) La temperatura de 31,5 K *vibrația legăturii ionice contribuie la valoarea capacității calorice molare cu* 0,57 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($1{,}987 \cdot 3 \cdot 0{,}096 = 0{,}57$), iar la temperatura de 267,6 K cu 5,77 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Contribuția este deci de:

$$\frac{0{,}57}{2{,}21} \cdot 100 = 25{,}8\% \text{ și respectiv } \frac{5{,}72}{11{,}50} \cdot 100 = 49{,}7\%.$$

8.36. *Să se calculeze diferența* $C_P - C_V$ *pentru* Ag *la* 18°C *dacă se cunosc coeficientul de dilatare volumetrică* $\alpha = 5{,}91 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$, *coeficientul de compresibilitate* $\beta = 0{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot \text{atm}^{-1}$ *și densitatea* $\rho = 10{,}5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Rezolvare

Diferența $C_P - C_V$ se calculează cu relația termodinamică: $C_P - C_V = TV\frac{\alpha^2}{\beta}$,

în care volumul molar V este:

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{107{,}9}{10{,}5} = 10{,}26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Atunci:

$$C_P - C_V = 291 \cdot 10{,}26 \frac{(5{,}91 \cdot 10^{-5})^2}{0{,}9 \cdot 10^{-6}} = 11{,}6 \text{ cm}^3 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Pe baza valorilor lui R:

$$82 \text{ cm}^3 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1{,}987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Deci:

$$C_P - C_V = 11{,}6 \cdot \frac{1{,}987}{82} = 0{,}28 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

8.37. *Energia de rețea, U_r egală și de semn contrar cu energia de disociere a rețelei în ioni gazoși liberi, poate fi calculată din date termodinamice cu ajutorul ciclului* Haber-Born. *Să se stabilească acest ciclu și să se determine valoarea U_r în cazul* NaF. *Se cunosc valorile:*

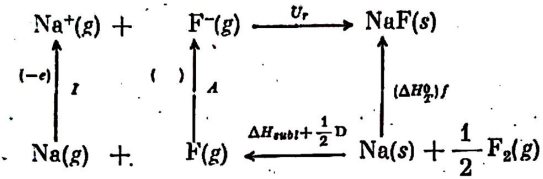
$$(\Delta H^0_{298})_{NaF} = -136{,}3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_{subl} = 25{,}9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

energia de disociere a F_2, $D = 38$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, *energia de ionizare a* Na, $I = 118{,}5$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, *afinitatea pentru electron a* F, $A = -83{,}5$ kcal $\cdot$ mol^{-1}.

Rezolvare

Ciclul Haber-Born este:



Pentru ciclul Haber-Born rezultă:

$$(\Delta H^0_{298})^f = \Delta H_{subl} + \frac{1}{2}D + I + A + U_r,$$

sau

$$U_r = (\Delta H^0_{298})^f - \Delta H_{subl} - \frac{1}{2}D - I - A.$$

Înlocuind valorile numerice:

$$U_r = -136{,}3 - 25{,}9 - \frac{1}{2} \cdot 38 - 118{,}5 + 83{,}5 = -216{,}2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

PROBLEME PROPUSE

1. Două gaze ideale A și B separate în două vase, la temperaturile T_A și T_B au concentrațiile respectiv C_A și C_B, mol $\cdot$ l^{-1}. Masele lor molare sînt M_A și M_B, iar diametrele moleculare σ_A și σ_B. Presupunînd că moleculele celor două gaze se comportă ca sfere rigide, să se calculeze:

a) raportul energiilor cinetice medii ale moleculelor A și B;

b) raportul vitezelor medii ale moleculelor A și B;

c) raportul dintre liberul parcurs mijlociu al moleculelor A și cel al moleculelor B;

d) raportul dintre numărul de ciocniri intermoleculare efectuate de o moleculă A în unitatea de timp și cel efectuat de o moleculă B în unitatea de timp.

Scanned with OKEN Scanner

2. Diametrul molecular al azotului este 2,7 Å.

a) Să se calculeze drumul liber mijlociu al moleculelor de azot la 300°K și 1 atm.

b) Considerînd că în vasul cu un diametru de 5 cm se face un vid de 10^{-9} atm, să se calculeze drumul liber mijlociu și de cîte ori o moleculă lovește pereții vasului între două ciocniri consecutive cu o altă moleculă.

3. S-a presupus că spațiul intergalactic conține 1 atom de hidrogen la un volum de 100 l și la o temperatură de $7{,}8 \cdot 10^5$ K. Diametrul de ciocnire al atomilor de hidrogen este de 2,0 Å.

a) Să se calculeze liberul parcurs mijlociu al unui atom în spațiul intergalactic, în ani lumină.

b) Care este timpul exprimat în ani, ce trece între două ciocniri consecutive ale unui atom?

4. Presiunea de vapori a scandiului a fost măsurată folosind fenomenul de efuziune a gazelor. S-a măsurat greutatea gazului ce se scurge printr-un orificiu mic într-un interval de timp determinat. S-au obținut următoarele date: temperatura 1555,4 K, timpul 110,5 min, pierderea în greutate 9,57 mg, diametrul orificiului 0,2965 cm. Să se calculeze presiunea de vapori a scandiului la această temperatură, în atmosfere.

5. Să se calculeze diametrul molecular al metanului știind că viscozitatea aceastuia la 0°C și 1 atm este $1{,}026 \cdot 10^{-5}$ kg · m^{-1} · s^{-1}.

6. Conform teoriei cinetice moleculare a gazelor, viscozitatea unui gaz este proporțională cu $T^{1/2} \cdot \sigma^{-2}$, în care σ este diametrul molecular. Explicați de ce viscozitatea

a) crește cu creșterea temperaturii;

b) depinde de diametrul molecular;

c) este independentă de presiune la temperatură constantă.
De ce acest lucru nu este valabil și la presiuni foarte scăzute?

7. Să se calculeze fracțiunea de molecule din numărul total care au viteze mai mari decît viteza cea mai probabilă α, viteza medie $\bar{u}$ și respectiv viteza medie pătratică $(\bar{u}^2)^{1/2}$.

8. Să se calculeze abaterea medie pătratică a vitezei moleculelor de la valoarea medie $\overline{(\Delta u)^2} = \overline{(u - \bar{u})^2}$.

9. Să se stabilească expresia funcției de partiție de translație utilizînd modelul cuantic al unei particule în groapă de potențial, de dimensiuni l_x, l_y, l_z.

10. Să se calculeze funcțiile H, C_P, S, G pentru oxigen monoatomic la $T = 100$ K, $T = 1\,000$ K și $P = 1$ atm dacă termenii spectrali ai primelor nivele electronice sînt $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1D_2$. Numerele de undă corespunzătoare sînt $\bar{\nu}_0 = 0$, $\bar{\nu}_1 = 158{,}5$; $\bar{\nu}_2 = 226{,}5$; $\bar{\nu}_3 = 15867{,}7$ cm^{-1}.
Reprezentați grafic contribuția electronică $C_{P,el} = f(T)$ pentru oxigen atomic.

Scanned with OKEN Scanner

11. Pentru cazul cînd $T/\theta_r < 1$, funcţia de rotaţie poate fi calculată din relaţia:

$$Z_r = \sum_j g_j^r e^{-\varepsilon_j^r/kT}.$$

a) Să se stabilească o expresie pentru energia internă de rotaţie, corespunzătoare acestei situaţii.
b) Să se reprezinte grafic energia internă de rotaţie funcţie de T, pentru HF în domeniul $T \leqslant 100$ K, utilizînd relaţia potrivită pentru calcule. Distanţa interatomică în molecula HF este $r = 0{,}9168$ Å.

12. Capacitatea calorică a carbonului (grafit) la 300 K este $C_V = 2{,}06$ cal · mol^{-1} K^{-1}. Să se calculeze *temperatura caracteristică* Einstein pe baza acestei valori. Utilizînd θ_E astfel obţinută, să se calculeze capacitatea calorică la 50 K şi 100 K considerînd *modelul* Einstein. Comparaţi rezultatele cu valorile experimentale 0,12 şi respectiv 0,4 cal · mol^{-1} · K^{-1}. Să se repete calculele pe baza *modelului* Debye.

13. Două gaze ideale diferite A şi B se află într-un vas cu două compartimente separate printr-un perete. Vasul este izolat de mediul exterior. Într-unul din compartimente, de volum V_A se află N_A molecule de A, iar în celălalt compartiment de volum V_B se află N_B molecule de B. Ambele compartimente sînt la aceeaşi presiune şi temperatură. Peretele separator este îndepărtat, iar gazele se amestecă spontan.
a) Să se utilizeze expresia funcţiei de partiţie pentru a arăta că variaţia de entropie corespunzătoare amestecării este

$$\Delta s_{am} = -R \sum_i n_i \ln X_i.$$

b) Dacă gazele A şi B sînt identice, să se arate că nu apare nici o variaţie de entropie de amestecare.

14. Să se calculeze funcţia de entalpie liberă şi entropia Cl_2 la $T = 298$ K şi $P = 1$ atm ştiind că distanţa interatomică este 1,983 Å şi numărul de undă de vibraţie este 556,9 cm^{-1}.

15. Să se calculeze capacitatea calorică C_P, pentru I_2 la $t = 0$°C. Numărul de undă de vibraţie este $\bar{\nu} = 214{,}5$ cm^{-1}.

16. Pentru un gaz monoatomic se consideră în calculul funcţiei de partiţie electronice două nivele cuantice nedegenerate, $\varepsilon_0 = 0$ şi ε_1. Obţineţi expresia contribuţiei electronice la capacitatea calorică, $C_{V,el}$. Reprezentaţi grafic funcţia obţinută utilizînd variabila adimensională kT/ε_1. Determinaţi analitic maximul funcţiei $C_{V,el}(kT/\varepsilon_1)$.

17. Valorile experimentale pentru C_V la argon solid sînt:

T, K	10	15	20	30	40	60	80
C_V, cal · mol^{-1} · K^{-1}	0,8	1,88	2,94	4,25	4,61	5,12	5,74

Să se calculeze *temperatura caracteristică* Debye pentru fiecare temperatură dată. Dacă *modelul* Debye se aplică argonului solid, valoarea θ_D trebuie să rezulte aproximativ constantă.

Scanned with OKEN Scanner

18. Să se exprime contribuția rotației la funcțiile energie internă, energie liberă și entropie pentru 1 mol O_2. Să se calculeze variațiile funcțiilor de mai sus corespunzător rotației, dacă temperatura crește de la 0°C la 50°C. Se consideră comportare de gaz ideal. $I_{O_2} = 19{,}1 \cdot 10^{-47}$ kg · m².

19. Să se calculeze și să se reprezinte grafic distribuția moleculelor de CO la 100 K și 300 K, pe diferitele nivele energetice de rotație („populația" nivelului în funcție de numărul cuantic de rotație). La ce temperatură 50% din numărul total de molecule au numărul cuantic de rotație mai mare decît 3? Distanța interatomică este $r = 1{,}1281$ Å.

20. Primele trei nivele electronice pentru molecula de O_2 sînt: $^3\Sigma_g^-$ cu $\bar{\nu}_0 = 0$, $^1\Delta_g$ cu $\bar{\nu}_1 = 7{,}882\ cm^{-1}$ și $^1\Sigma_g^+$ cu $\bar{\nu}_2 = 13\,121\ cm^{-1}$. Considerînd un model de rotator rigid și oscilator armonic pentru care $r = 1{,}2074$ Å și $\bar{\nu}_v = 1\,580{,}2\ cm^{-1}$ (același pentru fiecare din nivelele electronice):
a) să se calculeze fracțiunea de molecule din numărul total, aflate pe fiecare din cele trei nivele electronice la 5 000 K;
b) să se calculeze C_P la 5 000 K.

21. Se consideră reacția de disociere moleculară $A_2 \rightleftharpoons 2A$, unde A_2 este o substanță oarecare. Să se stabilească o expresie pentru constanta de echilibru în termeni de mărimi moleculare. Se admite că A și A_2 se află în stările electronice fundamentale cu degenerările $g_{0,A}^{el}$ și g_{0,A_2}^{el}, iar pentru A_2 este valabil un model intern simplu (oscilator armonic-rotator rigid).

22. Să se calculeze contribuția rotației la funcția de entalpie liberă pentru H_2O la 1 000 K. Distanța O — H este 0,9584 Å, iar unghiul H — O — H este 104,45°.

23. Pentru substanțele din tabela de mai jos să se calculeze funcțiile U, H, S, F, G, C_V, C_P la 298 K și 1 atm (stare de gaz ideal).

Substanța	*Starea fundamentală*	r, Å	$\bar{\nu}_v$, cm^{-1}
Br_2	$^1\Sigma_g^+$	2,284	323,2
Cl_2	$^1\Sigma_g^+$	1,988	561,1
F_2	$^1\Sigma_g^+$	1,409	923,1
H_2	$^1\Sigma_g^+$	0,7417	4405,3
I_2	$^1\Sigma_g^+$	2,667	214,5
N_2	$^1\Sigma_g^+$	1,0976	2357,6
O_2	$^3\Sigma_g^-$	1,2074	1580,2
CO	$^1\Sigma^+$	1,1281	2169,5
HBr	$^1\Sigma^+$	1,414	2649,6
HCl	$^1\Sigma^+$	1,2746	2989,6
HF	$^1\Sigma^+$	0,9168	4138,3
HI	$^1\Sigma^+$	1,604	2309,1

24. Distanța interatomică în molecula de HCl este 1,272 Å. Să se calculeze momentul de inerție și numărul de undă corespunzător tranziției $J = 1 \rightarrow J = 2$ pentru rotație. Numărul de undă de vibrație este 2 835,7 cm^{-1}. Să se calculeze entropia și funcția de entalpie liberă pentru

Scanned with OKEN Scanner

HCl la $T = 298$ K și $P = 1$ atm. Să se compare valorile astfel calculate cu cele tabelate:

$$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T = 37{,}73 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (la 298 K)};$$

$$S_{298}^\circ = 44{,}617 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

25. Să se calculeze entropia hidrogenului sulfurat (considerat gaz ideal) la temperatura de fierbere (212,8 K) și presiunea 1 atm. Molecula asimetrică ($\sigma = 2$) are momentele principale de inerție: $I_x = 2{,}694 \cdot 10^{-40}$; $I_y = 3{,}103 \cdot 10^{-40}$ și $I_z = 5{,}797 \cdot 10^{-40}$ g · cm² și frecvențele de vibrație: $\bar{\nu}_1 = 26{,}6$; $\bar{\nu}_2 = 1\,183$; $\bar{\nu}_3 = 2\,625$ cm^{-1}.

26. Să se calculeze temperatura caracteristică a Ag folosind următoarele date la 20°C: $\rho = 10{,}4929$ g · cm^{-3} și coeficientul de compresibilitate izotermă $\beta = 9{,}8 \cdot 10^{-7}$ atm^{-1}.

27. Volumul de metan adsorbit de 1 g de cărbune la 0°C și diferite presiuni este:

P, mm Hg	100	200	300	400
$10^6 v$, Nm³	9,75	14,5	18,2	21,4

Să se verifice *ecuația izotermei lui* Freundlich și să se determine constantele.

28. La adsorbția hidrogenului pe Ni s-au determinat experimental la 0°C următoarele date:

$10^3 P_{H_2}$, mm Hg	0,17	0,28	1,17	3,8
$10^6 \Gamma_{H_2}$, kmol · m^{-2}	30,9	32,2	?6	39,2

unde P_{H_2} este presiunea H_2 în fază gazoasă, iar Γ_{H_2} concentrația adsorbită. Considerînd *adsorbția de tip* Langmuir, să se determine parametrii izotermei.

29. Tensiunea superficială a soluțiilor formate de acizi alifatici cu apa prezintă următoarea dependență de concentrația molară, la temperatura de 17°C.

$$\gamma_0 - \gamma = a \lg (1 + bC),$$

în care: γ_0 este tensiunea superficială a apei, a — și b — constante dependente de solut. Utilizînd ecuația *izotermei de adsorbție* Gibbs, să se calculeze concentrația de exces pe unitatea de suprafață (Γ), în soluții de 0,01; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 mol · l^{-1} pentru cei trei acizi din tabelul de mai jos. Să se stabilească valoarea limită pentru Γ cînd $C \to \infty$:

	a, dyn · cm^{-1}	b, l · mol^{-1}
Acid propionic	29,8	6,07
Acid butiric	29,8	19,64
Acid caproic	29,8	232,7

Scanned with OKEN Scanner

30. Dintr-un viscozimetru cu tub capilar avînd lungimea de 0,060 m și raza de 0,001 m curge un volum egal cu $2 \cdot 10^{-5}$ m^3 de lichid în timp de 8 minute. Densitatea lichidului este $1{,}22 \cdot 10^3$ kg $\cdot$ m^{-3}, iar înălțimea coloanei de lichid la începutul măsurătorii are valoarea de 0,085 m, iar la sfîrșitul măsurătorii 0,063 m. Să se calculeze viscozitatea lichidului.

31. Tensiunea superficială a mercurului este 0,48 N $\cdot$ m^{-1}, iar densitatea $13{,}5 \cdot 10^3$ kg $\cdot$ m^{-3}. Să se calculeze cu cît coboară mercurul în tubul capilar cu diametrul de 0,001 m la măsurarea tensiunii superficiale, dacă $\theta = 180°$.

32. La 20°C tensiunea superficială a unui lichid este egală cu 0,056 N $\cdot$ m^{-1} iar densitatea $\rho = 866$ kg $\cdot$ m^{-3}. Să se determine raza tubului capilar în care lichidul respectiv se ridică la o înălțime de 0,04 m, considerînd umectare perfectă.

33. Densitatea p-clortoluenului este $1{,}065 \cdot 10^3$ kg $\cdot$ m^{-3} la 25°C. Să se calculeze valoarea parachorului și tensiunea superficială la această temperatură utilizînd tabelul 8.4 de la problema 8.27.

34. Să se calculeze energia din rețea, U_r pentru KCl dacă se cunosc: $(\Delta H^0_{298})^f = -104{,}2$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, $\Delta H_{subl} = 19{,}3$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, $D = 29$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, $I = 100{,}7$ kcal $\cdot$ mol^{-1} și $A = -88{,}2$ kcal $\cdot$ mol^{-1} (semnificații conform problemei 8.37).

Scanned with OKEN Scanner

9

CINETICĂ CHIMICĂ

9.1. *Reacția generală*

$$\nu_A A + \nu_B B \xrightarrow{k} \nu_C C + \nu_D D$$

decurge practic unilateral. Să se scrie expresia diferențială a vitezei acestei reacții în termeni de concentrație. Considerînd reacția de ordin 1 față de A *și zero față de* B, *să se obțină expresiile cinetice integrate pentru substanțele* A *și* C. *Coeficienții stoechiometrici sînt prin convenție negativi pentru reactanți și pozitivi pentru produși.*

Rezolvare

Forma generală a ecuației vitezei de reacție este:

$$v = kC_A^{n_A} C_B^{n_B},$$

în care n_A și n_B sînt ordinele de reacție, iar k — constanta de viteză.

Viteza de reacție, v se definește ca variația concentrației reactanților în timp. Pe baza stoechiometriei se poate deci scrie:

$$v = \frac{1}{\nu_A}\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C}\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D}\frac{dC_D}{dt} = kC_A^{n_A} C_B^{n_B}$$

Deoarece ν_A și ν_B sînt negativi, expresiile vitezei sînt toate pozitive.

În condițiile de ordin impuse, rezultă:

$$\frac{1}{\nu_A}\frac{dC_A}{dt} = kC_A,$$

sau separînd variabilele și integrînd: $\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t = \nu_A k\, dt,$

se obține:

$$\ln\frac{C_A^0}{C_A} = -\nu_A kt \quad \text{sau} \quad C_A = C_A^0 e^{\nu_A kt}.$$

Obținerea unei expresii pentru substanța C se face pe baza stoechiometriei reacției:

$$C_C^0 - C_C = \frac{\nu_C}{\nu_A}(C_A^0 - C_A),$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$C_A = C_A^0 + \frac{\nu_A}{\nu_C} C_C, \text{ pentru } C_C^0 = 0.$$

Atunci ecuația de viteză devine:

$$\frac{1}{\nu_C} \frac{dC_C}{dt} = k\left(C_A^0 + \frac{\nu_A}{\nu_C} C_C\right),$$

sau integrînd:

$$\int_0^{C_C} \frac{dC_C}{C_A^0 + \frac{\nu_A}{\nu_C} C_C} = \int_0^t \nu_C k \, dt.$$

Deci:

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A^0 + \frac{\nu_A}{\nu_C} C_C} = -\nu_A k t,$$

sau

$$C_C = -\frac{\nu_C}{\nu_A} C_A^0 (1 - e^{-\nu_A k t}).$$

Se pune în evidență diferența între ordinul de reacție și stoechiometrie.

Observație. Relația între concentrația substanțelor participante la reacție se obține din expresia pentru avansarea ξ a reacției:

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

Pentru substanțele din reacția dată se poate scrie:

$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{\nu_A} = \frac{n_B - n_B^0}{\nu_B} = \frac{n_C - n_C^0}{\nu_C} = \frac{n_D - n_D^0}{\nu_D}$$

Dacă reacția are loc într-un volum constant se poate trece la concentrații, introducînd conversia $x = \xi/v$.

$$x = \frac{C_A - C_A^0}{\nu_A} = \frac{C_B - C_B^0}{\nu_B} = \frac{C_C - C_C^0}{\nu_C} = \frac{C_D - C_D^0}{\nu_D}.$$

9.2. *În sistemul de reacție (de tip* Menshutkin*) între iodura de etil* (EtI) *și dietilamină* (Et_2NH) *sînt implicate următoarele reacții:*

(1) $\quad EtI + Et_2NH \xrightarrow{k_1} Et_3N + HI$

(2) $\quad HI + Et_2NH \xrightarrow{k_2} Et_2NH \cdot HI$

(3) $\quad HI + Et_3N \xrightarrow{k_3} Et_3N \cdot HI$

(4) $\quad EtI + Et_3N \xrightarrow{k_4} Et_4NI$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se consideră x_1, x_2, x_3 și x_4 conversiile în fiecare reacție, să se stabilească:

a) matricea stoechiometrică a sistemului de reacție;

b) să se exprime concentrațiile fiecărui component (C_i) în funcție de concentrația sa inițială (C_i^0) și de conversiile date;

c) să se exprime derivatele cu timpul ale concentrațiilor C_i și legăturile lor cu vitezele de reacție.

Rezolvare

a) Notînd substanțele $A_1 = EtI$, $A_2 = Et_2NH$, $A_3 = Et_3N$, $A_4 = HI$, $A_5 = Et_2NH \cdot HI$, $A_6 = Et_3N \cdot HI$ și $A_7 = Et_4NI$ se obține matricea stoechiometrică.

R_j \ A_i	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	x_j
1	−1	−1	1	1	0	0	0	x_1
2	0	−1	0	−1	1	0	0	x_2
3	0	0	−1	−1	0	1	0	x_3
4	−1	0	−1	0	0	0	1	x_4
C_1^0	C_1^0	C_2^0	C_3^0	C_4^0	C_5^0	C_6^0	C_7^0	—

b) Concentrațiile C_i *constituie un vector* care se obține din relația matricială:

$$\|C_i\| = \|C_i^0\| + \|\nu_{ij}\| \cdot \|x_j\|,$$

în care un termen poate fi exprimat:

$$C_i = C_i^0 + \sum_{j=1}^{4} \nu_{ij} x_j.$$

Atunci:

$$C_1 = C_1^0 - x_1 - x_4; \quad C_2 = C_2^0 - x_1 - x_2;$$

$$C_3 = C_3^0 + x_1 - x_3 - x_4; \quad C_4 = C_4^0 + x_1 - x_2 - x_3;$$

$$C_5 = C_5^0 + x_2; \; C_6 = C_6^0 + x_3; \; C_7 = C_7^0 + x_4.$$

c) Derivatele cu timpul ale ecuațiilor obținute sînt și legăturile cu vitezele de reacție:

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_4}{dt} = -v_1 - v_4;$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt} = -v_1 - v_2;$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\frac{dC_3}{dt} = \frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_3}{dt} - \frac{dx_4}{dt} = v_1 - v_3 - v_4;$$

$$\frac{dC_5}{dt} = \frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt} - \frac{dx_3}{dt} = v_1 - v_2 - v_3;$$

$$\frac{dC_5}{dt} = \frac{dx_2}{dt} = v_2; \quad \frac{dC_6}{dt} = \frac{dx_3}{dt} = v_3; \quad \frac{dC_7}{dt} = \frac{dx_4}{dt} = v_4.$$

9.3. *Reacția de descompunere a soluției apoase de clorură de diazobenzen poate fi urmărită cinetic prin măsurarea volumului de azot degajat.*

$$C_6H_5N = N - Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$$

Rezultatele obținute la 20°C, *pentru un volum de* 35 cm^3 *de soluție de concentrație* 35 $g \cdot l^{-1}$, *sînt:*

t, min.	116	192	355	481	1 282	1 429	∞
v_{N_2}, cm^3	9,7	16,2	26,3	33,7	51,4	54,3	60,0

Volumul de azot a fost măsurat la 120°C *și* 750 mm Hg.

Să se determine prin calcul și grafic constanta de viteză și să se verifice astfel că reacția este de ordinul 1.

Rezolvare

Constanta de viteză a unei reacții de ordinul 1 se calculează cu relația:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} \quad (\text{pentru } \nu_A = -1).$$

Se remarcă că C_A^0 reprezintă concentrația la $t = 0$, dar și valoarea conversiei x la $t \rightarrow \infty$. Deoarece, există proporționalitate între x și v_{N_2}, ca și între C_A^0 și volumul total de azot degajat ($v_{N_2}^{\infty}$), în expresia constantei de viteză se pot înlocui direct datele experimentale.
Rezultatele calculelor sînt date în tabelul 9.1.

Tabelul 9.1

t, min	v_{N_2}, cm^3	$\frac{C_A^0}{C_A^0 - x} = \frac{v_{N_2}^{\infty}}{v_{N_2}^{\infty} - v_{N_2}}$	$\lg \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}$	$\lg (C_A^0 - x)$	k, min^{-1}
116	9,7	1,19	0,075	1,700	0,00149
192	16,2	1,37	0,136	1,642	0,00163
355	26,3	1,78	0,250	1,527	0,00162
481	33,7	2,28	0,358	1,420	0,00170
1 282	51,4	6,97	0,843	0,935	0,00155
1 429	54,3	10,52	1,020	0,756	0,00165
∞	60,0	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Rezultă $k = 1{,}60 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} (medie aritmetică). Pentru a aplica metoda grafică ecuația constantei de viteză se scrie sub forma:

$$\lg(C_A^0 - x) = \lg(C_A^0) - \frac{k}{2{,}303}t.$$

Se observă că pentru o reacție de ordinul 1, $\lg(C_A^0 - x)$ variază liniar în funcție de t. Coeficientul unghiular al dreptei este: $-\frac{k}{2{,}303}$ de unde se poate calcula k.

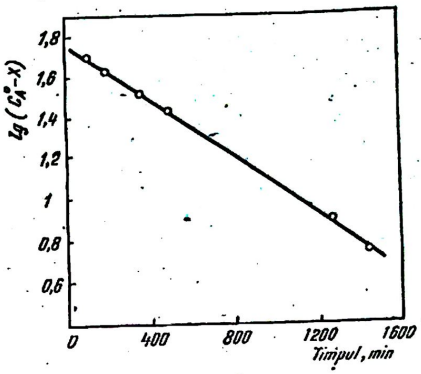


Fig. 9.1.

În figura 9.1 diagrama obținută prin reprezentarea grafică a valorilor din tabelul 9.1 este într-adevăr o dreaptă a cărei pantă este $-0{,}68 \cdot 10^{-3}$. Deci $k = 2{,}303 \cdot 0{,}68 \cdot 10^{-3} = 1{,}58 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}.

9.4. *Dimetileterul se descompune la încălzire după reacția în fază gazoasă:*

$$CH_3 - O - CH_3 \rightarrow CH_4 + CO + H_2$$

Presiunea crește pe măsura desfășurării reacției datorită valorii $\Delta\nu > 0$. *S-au măsurat următoarele date pornind de la* 1 mol *de eter:*

t, h	0	0,5	0,7	1,0
P, mm Hg	450	796	894	1 010

Să se determine ordinul de reacție, constanta de viteză și timpul de înjumătățire. Se consideră comportare ideală a gazelor.

Rezolvare

La un moment dat al reacției, presiunea parțială a unui component este:

$$P_i = n_i \frac{RT}{v}.$$

Deoarece s-a pornit de la un mol și utilizînd avansarea ξ rezultă:

$$P_{eter} = (1 - \xi)\frac{RT}{v}.$$

$$P_{CH_4} = P_{CO} = P_{H_2} = \xi \frac{RT}{v} \quad \text{și} \quad \Sigma P_i = P.$$

Scanned with OKEN Scanner

Inițial:

$$p^0_{eter} = 1\,\frac{RT}{v} = 450 \text{ mm Hg}.$$

Atunci la $t = 0{,}5$ ore rezultă:

$$(1 - \xi)450 + 3\xi \cdot 450 = 796 \text{ sau } 1 - 2\xi = \frac{796}{450} \text{ și } \xi = 0{,}385.$$

Presiunile parțiale vor fi:

$$P_{eter} = (1 - 0{,}385)450 = 277 \text{ mm Hg},$$

$$P_{CH_4} = P_{CO} = P_{H_2} = 0{,}385 \cdot 450 = 173 \text{ mm Hg}.$$

Rezultatele pentru toți timpii sînt date în tabelul 9.2.

Tabelul 9.2

t, h	0	0,5	0,7	1
P, mm Hg	450	796	894	1010
P_{eter}, mm Hg	450	277	228	170
P_{CH_4}, mm Hg	0	173	222	280

Pentru determinarea ordinului de reacție se procedează prin încercări. Se pornește cu ecuația pentru ordinul 1 urmărind dacă se obține pentru k aceeași valoare:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C^0_{eter}}{C_{eter}} = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{P^0_{eter}}{P_{eter}}.$$

Înlocuind:

$$k_1 = \frac{2{,}303}{0{,}5} \lg \frac{450}{277} = 0{,}971 \text{ h}^{-1},$$

$$k_2 = \frac{2{,}303}{0{,}7} \lg \frac{450}{228} = 0{,}972 \text{ h}^{-1},$$

$$k_3 = \frac{2{,}303}{1{,}0} \lg \frac{450}{170} = 0{,}974 \text{ h}^{-1}.$$

Obținînd în limitele erorii de măsură o valoare constantă pentru k, reacția e de ordinul 1 avînd $k = 0{,}972 \text{ h}^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

Timpul de înjumătățire se calculează cu relația:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{0{,}972} = 0{,}71 \text{ h}.$$

9.5. *Să se determine ordinul reacției în fază gazoasă:*

$$C_2H_5 - NH_2 \rightarrow C_2H_4 + NH_3$$

știind că la 300°C *s-au obținut următoarele date experimentale:*

t, min	0	1	2	4	8	10	20	30	40	∞
P, mm Hg	55	60	64	72	84	89	102	107	108,5	110

Rezolvare

În cazul reacțiilor în fază gazoasă care au loc la volum constant dar cu variație de presiune, de tipul:

$$A \rightarrow \nu_L L + \nu_M M,$$

dacă se notează cu P_A^0 — presiunea inițială, cu P — presiunea la timpul t și cu η — gradul de conversie ($0 \leqslant \eta \leqslant 1$), se poate scrie relația:

$$\frac{P}{P_A^0} = 1 + \eta(\nu_L + \nu_M - 1).$$

La $t \rightarrow \infty$ (suficient de mare pentru ca reacția să fie practic terminată, $\eta = 1$): $P^\infty = P_A^0(\nu_L + \nu_M)$.

Prin combinarea celor două ecuații se obține: $\eta = \dfrac{P - P_A^0}{P^\infty - P_A^0}$.

În cazul dat: $P_A^0 = 55$ mm Hg și $P^\infty = 110$ mm Hg.

Pentru o reacție de ordinul 1,

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{1}{1 - \eta},$$

iar pentru o *reacție pentru ordinul* 2,

$$k_2 = \frac{1}{C_A^0 t} \frac{\eta}{1 - \eta}.$$

Rezultatele încercărilor făcute pentru k_1 și k_2 sînt date în tabelul 9.3. Se observă că reacția este de ordinul 1.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.3

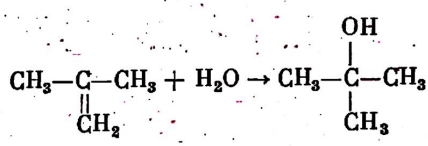
t, min	0	1	2	4	8	10	20	30	40
$10^2\ k_1$, min^{-1}	—	9,53	8,95	9,24	9,37	9,62	9,63	9,70	9,01
$10^4\ k_2$, min^{-1} $(mmHg)^{-1}$	—	1,82	1,78	2,03	2,54	2,94	5,34	10,51	16,21

Observație. Ecuația folosită pentru calculul lui η, se poate generaliza pentru toate cazurile în care în locul presiunii este determinată o proprietate aditivă (problema 9.6).

Pentru coeficientul stoechiometric ν_A relația pentru $\frac{P}{P_A^0}$ este:

$$\frac{P}{P_A^0} = 1 + \eta(\nu_L + \nu_M + \nu_A) = 1 + \eta\Delta\nu.$$

9.6. *Hidroliza izobutenei*:



la 20°C *în soluție* 0,005 *M, în mediu acid* (0,4 *M*) *a fost studiată prin măsurarea variației de volum a sistemului în timp.*

t, min	0	5	10	20	30	40	120	∞
Diviziuni citite la dilatometru, d	18,84	18,34	17,91	17,19	16,56	16,00	13,50	12,94

Să se calculeze constanta de viteză.

Rezolvare

Presupunînd că este vorba de o reacție de ordinul 1:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{1}{1-\eta},$$

în care $\eta = \frac{d - d_0}{d_\infty - d_0}$ (vezi problema 9.5).

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd relaţiile scrise, se obţin rezultatele din tabelul 9.4 care confirmă ordinul 1 al reacţiei. Se obţine:

$$\bar{k} = 0{,}017 \text{ min}^{-1} \cdot \text{(medie aritmetică)}.$$

Tabelul 9.4

t, min	5	10	20	30	40	120
η	0,0847	0,1576	0,2627	0,3864	0,4814	0,9015
k, min^{-1}	0,0175	0,0175	0,0152	0,0160	0,0162	0,0196

9.7. *Pentru determinarea constantei de viteză de reacţie la saponificarea unui ester al unui acid monocarboxilic cu* KOH, *au fost luate la diferite intervale de timp, probe din amestecul de reacţie şi titrate cu* HCl 1 *N. Soluţia conţinea iniţial* 0,25 moli $\cdot$ l^{-1} *ester. O probă de* 10 ml *a fost titrată la început* ($t = 0$) *cu* 5,05 cm^3 HCl 1*N, iar alta egală, după* 5 *minute cu* 3,65 cm^3. *Să se determine constanta de viteză, dacă reacţia este de ordinul* 2.

Rezolvare

Reacţia este următoarea:

$$\text{RCOOR}' + \text{KOH} \rightarrow \text{RCOOK} + \text{R}'\text{OH}$$

Pe baza titrărilor se determină concentraţia de KOH.
Deoarece molaritatea este egală cu concentraţia normală, iniţial (considerînd factorul 1):

$$v_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} = v_{probă} \cdot C_{probă}$$

$$5{,}05 \cdot 1 = 10 \cdot C_{probă} \quad \text{şi} \quad C_{probă} = C^0_{\text{KOH}} = 0{,}505 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

După 5 minute: $3{,}65 \cdot 1 = 10 \cdot C_{probă}$
şi

$$C_{probă} = C_{\text{KOH}} = 0{,}365 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

S-au consumat deci: $0{,}505 - 0{,}365 = 0{,}140$ mol $\cdot$ l^{-1} KOH
şi tot atît ester. Au rămas: $C_{ester} = 0{,}25 - 0{,}14 = 0{,}11$ mol $\cdot$ l^{-1}.
Reacţia fiind de ordinul 2, ecuaţia de viteză integrată este:

$$k = \frac{2{,}303}{t(C^0_{\text{A}} - C^0_{\text{B}})} \lg \frac{C^0_{\text{B}} C_{\text{A}}}{C^0_{\text{A}} C_{\text{B}}}.$$

După înlocuiri (A = ester, B = KOH) se obţine: $k = 0{,}39 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

9.8. *Să se verifice dacă reacția de saponificare a acetatului de etil cu* NaOH, *este o reacție de ordinul 2. Folosind metoda grafică să se determine concentrația de ester și de sodă consumate la* $t = 850$ s (conversia). *Se utilizează datele experimentale din tabelul* 9.5.

Tabelul 9.5

t, s	0	393	669	1010	1265
NaOH, mol·l^{-1}	0,5638	0,4866	0,4467	0,4113	0,3879
Acetat de etil, mol·l^{-1}	0,3114	0,2342	0,1943	0,1589	0,1354

Rezolvare

Ecuația constantei de viteză pentru o reacție de ordinul 2, utilizînd conversia x, este:

$$k = \frac{1}{t(C_A^0 - C_B^0)} \ln \frac{C_B^0(C_A^0 - x)}{C_A^0(C_B^0 - x)}.$$

Pentru doi timpi oarecare rezultă:

$$k(t_2 - t_1) = \frac{2{,}303}{C_A^0 - C_B^0}\left[\lg \frac{C_A^0 - x_2}{C_B^0 - x_2} - \lg \frac{C_A^0 - x_1}{C_B^0 - x_1}\right].$$

Această ecuație reprezintă o dreaptă într-un sistem de axe, în care pe ordonată se înscriu valorile $\lg \frac{C_A^0 - x}{C_B^0 - x}$, iar pe abscisă t. Panta dreptei este egală cu $\frac{k_2(C_A^0 - C_B^0)}{2{,}303}$.

Efectuînd calculele se obțin rezultatele din tabelul 9.6. Diagrama corespunzătoare este redată în figura 9.2. Se obține o dreaptă, fapt ce confirmă că reacția este de ordinul 2. La $t = 850$, din grafic se obține:

$$\lg \frac{C_A^0 - x}{C_B^0 - x} = 0{,}3876, \quad \text{sau} \quad \frac{C_A^0 - x}{C_B^0 - x} = 2{,}44 \text{ și } x = 0{,}136 \text{ mol·l}^{-1}.$$

Tabelul 9.6

t, s	$C_A^0 - x$, mol·l^{-1}	$\lg(C_A^0 - x)$	$C_B^0 - x$, mol·l^{-1}	$\lg(C_B^0 - x)$	$\lg \frac{C_A^0 - x}{C_B^0 - x}$
393	0,4866	$\bar{1}$,6872	0,2342	$\bar{1}$,3696	0,3176
669	0,4467	$\bar{1}$,6500	0,1943	$\bar{1}$,2885	0,3615
1010	0,4113	$\bar{1}$,6142	0,1589	$\bar{1}$,2011	0,4131
1265	0,3879	$\bar{1}$,5887	0,1354	$\bar{1}$,1316	0,4571

Scanned with OKEN Scanner

9.9. *La saponificarea acetatului de metil cu* NaOH, *un procent de* 20% *din concentrația inițială de ester este saponificat în* 10 *minute. Concentrațiile inițiale sînt egale cu* 0,01 *M. Să se calculeze:*

a) timpul necesar pentru saponificarea a 50%, 75% *și* 99% *din concentrația inițială de acetat de metil;*

b) concentrația de alcool metilic care se obține după 0,5 *ore.*

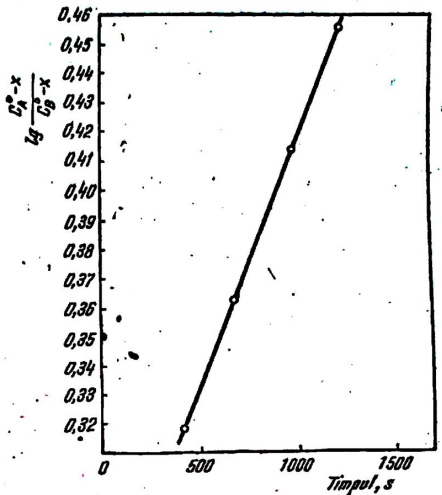


Fig. 9.2.

Rezolvare

a) Constanta de viteză pentru o reacție de ordinul 2 în care concentrațiile inițiale ale reactanților sînt egale, este:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{C_A^0 - x} - \frac{1}{C_A^0}\right] =$$

$$= \frac{1}{10}\left[\frac{1}{0{,}01 - 0{,}002} - \frac{1}{0{,}01}\right] =$$

$$= 2{,}5\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

În cazul în care $x = 50\%\ C_A^0$ sau $x = C_A^0 - x$, rezultă:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_A^0} = \frac{1}{2{,}5 \cdot 0{,}01} = 40\ \text{min}.$$

Pentru: $x = 75\% C_A^0$ se obține $t = \frac{3}{kC_A^0} = \frac{3}{2{,}5 \cdot 0{,}01} = 120\ \text{min}$,

iar pentru $x = 99\% C_A^0$, $t = \frac{99}{kC_A^0} = \frac{99}{2{,}5 \cdot 0{,}01} = 3\,960\ \text{min}$.

b) Se observă că există relația:

$$\frac{C_A^0 - x_1}{x_1} t_1 = \frac{C_A^0 - x_2}{x_2} t_2 = \frac{1}{kC_A^0} = 40\ \text{min}.$$

Deci concentrația de alcool după 30 min este:

$$x = \frac{C_A^0 t}{40 + t} = 0{,}00428\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

9.10. *La o reacție de ordinul* 2, *în care concentrațiile inițiale ale celor* 2 *reactanți sînt egale, se consumă* 20% *din substanța* A *în* 1 000 *secunde. Să se determine intervalul de timp în care se consumă* 60% *din substanța* A.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Conform expresiei generale pentru acest tip de reacţii se poate scrie pentru doi timpi:

$$kt_1 = \frac{x_1}{C_A^0(C_A^0 - x_1)} \quad \text{şi} \quad kt_2 = \frac{x_2}{C_A^0(C_A^0 - x_2)}.$$

Împărţind cele două relaţii se obţine:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{x_2(C_A^0 - x_1)}{x_1(C_A^0 - x_2)} \quad \text{sau} \quad t_2 = t_1 \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{C_A^0 - x_1}{C_A^0 - x_2}.$$

Înlocuind: $t_2 = 6\,000$ s.

9.11. *Care este expresia vitezei în cazul unor reacţii de tipul:*

$$A + B \rightarrow \text{Produşi}; \qquad A + bB \rightarrow \text{Produşi}$$

dacă acestea sînt de ordinul 2?

Rezolvare

Pentru reacţia de ordinul 2:

$$A + B \rightarrow \text{Produşi}$$

ecuaţia de viteză este:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_AC_B,$$

sau utilizînd concentraţiile iniţiale C_A^0 şi C_B^0 şi conversia x la timpul t:

$$\frac{dx}{dt} = k(C_A^0 - x)(C_B^0 - x).$$

Pentru reacţia a doua expresia vitezei este:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dC_B}{dt} = kC_AC_{,B},$$

sau introducînd conversia x : $C_A = C_A^0 - x$ şi $C_B = C_B^0 - bx$.

Rezultă:

$$\frac{dx}{dt} = k(C_A^0 - x)(C_B^0 - bx)$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k'(C_A^0 - x)(C_B' - x),$$

Scanned with OKEN Scanner

folosind notațiile:

$$k' = kb \quad \text{și} \quad C'_B = \frac{C_B^0}{b}.$$

9.12. *10 l oxid de azot sînt oxidați cu aer la bioxid de azot, reacția fiind de ordinul 3. Să se determine volumul de aer (cu 21% volum O_2) necesar pentru ca reacția să decurgă cu viteză maximă.*

Rezolvare

Reacția este: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Pentru 10 l oxid de azot sînt necesari y l aer, care conțin $0{,}21\ y$ l O_2. Volumul total de reacție este $(10 + y)$l. Presiunile parțiale sînt:

$$P_i = X_i P = \frac{v_i}{v} P,$$

$$P_{NO} = \frac{10}{10 + y} P; \quad P_{O_2} = \frac{0{,}21y}{10 + y} P.$$

Viteza de reacție, în termeni de presiune este dată de expresia:

$$v = k \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2},$$

sau după înlocuire:

$$v = k\left(\frac{10P}{10 + y}\right)^2\left(\frac{0{,}21yP}{10 + y}\right) = k\frac{21yP^3}{(10+y)^3}.$$

Punînd condiția de maxim matematic: $\frac{dv}{dy} = 0$ și $\frac{d^2v}{dy^2} < 0$,

$$\frac{dv}{dy} = \frac{21kP^3(10 + y)^3 - 3(10 + y)^2 \cdot 21ykP^3}{(10 + y)^6} = \frac{21kP^3(10 - 2y)}{(10 + y)^4} = 0$$

și $y = 5$ l.

Sînt necesari deci 5 l de aer pentru ca viteza de reacție să fie maximă.

9.13. *La 25°C, presiunea pentoxidului de azot gazos în echilibru cu N_2O_5 solid este de 414 mm Hg. N_2O_5 se descompune rapid conform reacției:*

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$$

dar $P_{N_2O_5}$ rămîne aceeași, deoarece în permanență are loc trecerea oxidului din fază solidă în fază de vapori. Să se determine ordinul de reacție al procesului dat, dacă se cunosc următoarele date experimentale:

Scanned with OKEN Scanner

t, s	0	1 200	1 800	2 400	3 000	3 600
PO_2, mm Hg	0	7	11,7	17,1	20,2	24,5

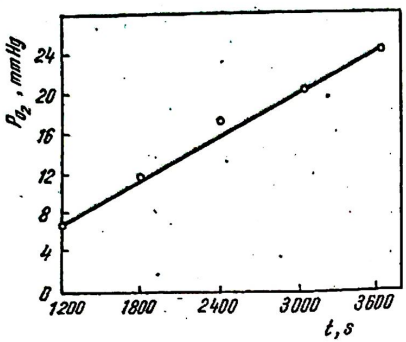


Fig. 9.3.

Rezolvare

Deoarece $P_{N_2O_5}$ rămîne pe tot parcursul reacției constantă se poate scrie că viteza de reacție:

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = kP_{N_2O_5} = constant = k'.$$

Deci: $P_{O_2} = k't$.

Ultima relație arată că P_{O_2} trebuie să varieze liniar cu t (ordin zero). Diagrama obținută în figura 9.3 prin reprezentarea P_{O_2} în funcție de t, este o dreaptă, fapt ce confirmă că reacția este de ordinul zero.

9.14. *Să se determine ordinul reacției:*

$$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

cunoscîndu-se timpii de fracționare corespunzători la diferite presiuni inițiale ale acetaldehidei (A) (*tabelul* 9.7).

Rezolvare

Pentru o reacție de ordinul n, timpul necesar unui anumit raport de transformare $1/\tau$ este dat de relația ($\tau > 1$):

Tabelul 9.7

P_A^0, mm Hg	184	225	290	300
$t_{1/2}$, s	665	572	492	420
$t_{3/4}$, s	1920	1710	1400	1210

$$t_{1/\tau} = \frac{const}{(C_A^0)^{n-1}},$$

în care C_A^0 este concentrația inițială.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru două valori ale concentrației inițiale:

$$\frac{(t_{1/\tau})_1}{(t_{1/\tau})_2} = \left(\frac{(C_A^0)_2}{(C_A^0)_1}\right)^{n-1} = \left(\frac{(P_A^0)_2}{(P_A^0)_1}\right)^{n-1},$$

sau $(t_{1/\tau})_1 (P_A^0)_1^{n-1} = (t_{1/\tau})_2 (P_A^0)_2^{n-1} = \ldots = constant.$

Din tabelul 9.8 se observă că datele experimentale verifică relația pentru $n = 2$.

Tabelul 9.8

P_A^0, mm Hg	184	225	290	300
$(P_A^0 \cdot t_{1/2}) 10^{-5}$	1,22	1,29	1,93	1,26
$(P_A^0 \cdot t_{3/4}) 10^{-5}$	3,54	3,84	4,05	3,63

9.15. *Reacția între hidrogen și oxid de azot:*

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

s-a studiat la temperatura de 821°C, prin măsurarea presiunii sistemului în funcție de timp. Pentru a determina ordinele parțiale de reacție, într-o primă serie de experiențe s-a menținut constantă presiunea hidrogenului și s-au determinat la diferite presiuni inițiale ale oxidului de azot, viteze de reacție. Seria a doua de experiențe s-a efectuat păstrînd constantă presiunea oxidului de azot, pentru a determina dependența vitezei de reacție de presiunea inițială a hidrogenului. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 9.9.

Tabelul 9.9

$P_{H_2}^0 = 400$ mm Hg		$P_{NO}^0 = 400$ mm Hg	
P_{NO}^0 mm Hg	$\left(-\frac{dP}{dt}\right)^0$	$P_{H_2}^0$ mm Hg	$\left(-\frac{dP}{dt}\right)^0$
359	150	289	160
300	103	205	110
152	25	147	79

$\left(-\frac{dP}{dt}\right)^0$ *este viteza inițială de reacție exprimată prin scăderea presiunii amestecului de reacție, la volum constant, în 100 secunde; valorile au fost obținute prin ducerea tangentelor corespunzătoare timpului $t = 0$, la curbele de dependență a presiunii totale de timp.*

Să se calculeze ordinele parțiale și ordinul total de reacție.

Rezolvare

Viteza unei reacții ce are loc la volum constant se poate exprima în general prin:

$$\frac{1}{\nu_A}\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \ldots$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se variază concentrația inițială a unui component, păstrînd constantă concentrația inițială a celuilalt component se poate scrie:

$$\left(\frac{1}{\nu_A}\frac{dC_A}{dt}\right)_1^0 = k(C_A^0)_1^{n_A}(C_B^0)_1^{n_B},$$

$$\left(\frac{1}{\nu_A}\frac{dC_A}{dt}\right)_2^0 = k(C_A^0)_2^{n_A}\cdot(C_B^0)_1^{n_B}.$$

Prin împărțirea ultimelor două ecuații și logaritmare se obține:

$$n_A = \frac{\lg\left(-\frac{dC_A^0}{dt}\right)_1 - \lg\left(-\frac{dC_A^0}{dt}\right)_2}{\lg(C_A^0)_1 - \lg(C_A^0)_2}.$$

Semnul minus s-a păstrat pentru a avea mărimi pozitive sub logaritm.

În cazul reacțiilor dintre gaze, concentrațiile se pot înlocui cu presiuni parțiale, deoarece ele sînt direct proporționale cu acestea. Pentru reacția dată se obține: $n_{NO} = 2{,}1$.

În mod similar se obțin datele din tabelul 9.10.

Tabelul 9.10

$P_{H_2}^0 = 400$ mm Hg		$P_{NO}^0 = 400$ mm Hg	
P_{NO}^0	n_{NO}	$P_{H_2}^0$	n_{H_2}
359 300 152	2,10 2,08	289 205 147	1,09 1,00

Rezultă că reacția este de ordinul doi față de oxidul de azot și de ordinul unu față de hidrogen. Ordinul total de reacție este: $2 + 1 = 3$.

9.16. *Să se calculeze ordinul reacției determinate de viteză în procesul de piroliză a diboranului* (B_2H_6, *g*) *la* 100°C *cunoscîndu-se datele din tabelul* 9.11.

Tabelul 9.11

$C_{B_2H_6}\cdot 10^2$, mol$^{-1}\cdot$l^{-1}	$(-dC_{B_2H_6}/dt)$, l$\cdot$mol$^{-1}\cdot$h^{-1}
2,583 0,951	0,573 0,140

Rezolvare

Pentru o reacție de ordinul n ecuația de viteză este:

$$\frac{1}{\nu_A}\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n.$$

Pentru $\nu_A = -1$; $\lg\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \lg k + n\lg C_A$.

Pentru două concentrații $(C_A)_1$ și $(C_A)_2$:

$$\lg\left(-\frac{dC}{dt}\right)_1 = \lg k + n\lg(C_A)_1.$$

$$\lg\left(-\frac{dC}{dt}\right)_2 = \lg k + n\lg(C_A)_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin scăderea ultimelor două ecuații, rezultă:

$$n = \frac{\lg\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_1 - \lg\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_2}{\lg(C_A)_1 - \lg(C_A)_2} = \frac{\lg 0{,}573 - \lg 0{,}140}{\lg 2{,}583 - \lg 0{,}951} = 1{,}44 \cong 1{,}5.$$

9.17. *Fie reacția în soluție:*

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_M M + \nu_N N$$

Să se stabilească ecuația cinetică integrată pe baza utilizării conductibilității totale a soluției. Soluția se consideră diluată, conductibilitatea fiecărui component fiind astfel proporțională cu concentrația sa ($\lambda_i = K_i C_i$) *și additivă.*

Rezolvare

La un moment t conductibilitatea totală este:

$$\lambda_t = \lambda_{solv} + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_M + \lambda_N,$$

în care indicele *solv* se referă la solvent.

Sau: $$\lambda_t = \lambda_{solv} + K_A C_A + K_B C_B + K_M C_M + K_N C_N.$$

Utilizînd concentrațiile inițiale C_A^0 și C_B^0 ($C_M^0 = C_N^0 = 0$), se pot exprima concentrațiile tuturor substanțelor în funcție de C_A, C_A^0 și C_B^0:

$$\lambda_t = \lambda_{solv} + K_A C_A + K_B\left[C_B^0 + \frac{\nu_B}{\nu_A}(C_A - C_A^0)\right] + K_M \frac{\nu_M}{\nu_A}(C_A - C_A^0) +$$

$$+ K_N \frac{\nu_N}{\nu_A}(C_A - C_A^0).$$

La începutul reacției ($t = 0$) $C_A = C_A^0$ și deci:

$$\lambda_0 = \lambda_{solv} + K_A C_A^0 + K_B C_B^0.$$

La încheierea reacției ($t \rightarrow \infty$) $C_A = 0$.

$$\lambda_\infty = \lambda_{solv} + K_B\left[C_B^0 - \frac{\nu_B}{\nu_A} C_A^0\right] - K_M \frac{\nu_M}{\nu_N} C_A^0 - K_N \frac{\nu_N}{\nu_A} C_A^0.$$

Se calculează diferențele:

$$\lambda_\infty - \lambda_t = -K_A C_A - K_B \frac{\nu_B}{\nu_A} C_A - K_M \frac{\nu_M}{\nu_A} C_A - K_N \frac{\nu_N}{\nu_A} C_A =$$

$$= -\frac{(K_A\nu_A + K_B\nu_B + K_M\nu_M + K_N\nu_N)}{\nu_A} C_A = \frac{K}{\nu_A} C_A.$$

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = \frac{K}{\nu_A} C_A^0; \quad \lambda_t - \lambda_0 = \frac{K}{\nu_A}(C_A^0 - C_A).$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă reacția este de ordinul 1 față de A, din ecuația cinetică:

$$-\nu_A k t = \ln \frac{C_A^0}{C_A},$$

rezultă:

$$-\nu_A k t = \ln \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t}.$$

Dacă reacția este de ordinul 2 și se admit concentrații inițiale egale $C_A^0 = C_B^0$;

$$-\nu_A k t = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A C_A^0},$$

sau înlocuind:

$$-\nu_A k t = \frac{1}{C_A^0} \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t}.$$

Observație. Coeficienții stoechiometrici sînt considerați convențional negativi pentru reactanți și pozitivi pentru produși.

9.18. *Pentru reacțiile opuse de ordinul* 1:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

să se obțină ecuația cinetică integrată în funcție de conversia x *și concentrațiile inițiale* C_A^0 *și* C_B^0. *Să se obțină o expresie similară utilizînd conversia la echilibru* x_e.

Rezolvare

Ecuația de viteză este:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_{-1} C_B.$$

Efectuînd schimbarea de variabile pe baza relațiilor:

$$C_A = C_A^0 - x; \qquad dC_A = -dx,$$

$$C_B = C_B^0 + x,$$

se obține ecuația de viteză în conversia x:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_A^0 - x) - k_{-1}(C_B^0 + x)$$

Separînd variabilele și integrînd:

$$\int_0^x \frac{dx}{(k_1 C_A^0 - k_1 C_B^0) - (k_1 + k_{-1})\, x} = \int_0^t dt,$$

rezultă prima relație cerută: $t = \dfrac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \dfrac{k_1 C_A^0 - k_{-1} C_B^0}{k_1(C_A^0 - x) - k_2(C_B^0 + x)}$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a obține o expresie în x_e, se pune condiția de echilibru:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_A^0 - x_e) - k_{-1}(C_B^0 + x_e) = 0.$$

Considerînd și ecuația cinetică inițială, rezultă prin scădere termen cu termen:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_e - x).$$

După integrare:

$$\int_0^t \frac{dx}{x_e - x} = \int_0^t (k_1 + k_{-1})\, dt,$$

rezultă:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{x_e}{x_e - x}.$$

Se observă că această relație este similară celei pentru o reacție de ordinul 1 ireversibilă:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}.$$

O relație între cele două constante de viteză k_1 și k_{-1} se obține tot din condiția de echilibru:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_c = \frac{C_B^0 + x_e}{C_A^0 - x_e},$$

în care K_c este constanta de echilibru.

9.19. *Considerînd reacțiile opuse de ordinul* 1

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Să se stabilească expresia timpului de înjumătățire în funcție de constanta de echilibru K_C *și de constanta de viteză* k_1, *dacă la* $t = 0$ $C_A = C_A^0$ *și* $C_B = C_B^0 = 0$.

Rezolvare

Utilizînd relația din problema 9.18:

$$(k_1 + k_{-1})\, t = \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

și înlocuind pentru $t = t_{1/2}$, $x = \frac{C_A^0}{2}$ se obține:

$$(k_1 + k_{-1})\, t_{1/2} = \ln \frac{x_e}{x_e - \frac{1}{2} C_A^0} = -\ln\left(1 - \frac{C_A^0}{2x_e}\right).$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte:

$$K_C = \frac{x_e}{C_A^0 - x_e}$$

și deci:

$$x_e = C_A^0 \frac{K_C}{K_C + 1}.$$

Înlocuind în expresia cinetică:

$$(k_1 + k_{-1})\, t_{1/2} = \ln \frac{2K_C}{K_C - 1}.$$

Împărțind ambii membri ai expresiei prin k_1 și considerînd $K_C = \frac{k_1}{k_{-1}}$ se obține:

$$\left(1 + \frac{1}{K_C}\right) t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{2K_C}{K_C - 1},$$

sau în final:

$$t_{1/2} = \frac{K_C}{k_1(1 + K_C)} \ln \frac{2K_C}{K_C - 1}.$$

Se observă că această expresie are sens numai pentru $K_C > 1$. Pentru $K_C < 1$ rezultă $x_e < \frac{C_A^0}{2}$ și deci este imposibil să se transforme jumătate din concentrația inițială C_A^0.

9.20. *Să se arate că într-o reacție reversibilă de ordinul 2 de forma:* $A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$ *dacă se utilizează în exces reactantul* B *și produsul* C ($C_A^0 \ll C_B^0 \approx C_C^0$) *reacția poate fi tratată matematic ca fiind de ordinul* 1, *ireversibilă. Concentrația inițială a lui* D *este* $C_D^0 = 0$.

Rezolvare

Deoarece B și C sînt în exces, se poate considera:

$$C_B^0 - x \approx C_B^0 \quad \text{și} \quad C_C^0 + x \approx C_C^0,$$

atunci ecuația de viteză este:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_B^0 (C_A^0 - x) - k_{-1} C_C^0 x,$$

iar la echilibru:

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_1 C_B^0 (C_A^0 - x_e) - k_{-1} C_C^0 x_e.$$

Scăzînd cele două ecuații se obține:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 C_B^0 + k_{-1} C_C^0)(x_e - x).$$

Și integrînd: $k_1 C_B^0 + k_{-1} C_C^0 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$.

Scanned with OKEN Scanner

Această expresie este similară celei pentru reacția ireversibilă de ordinul 1.

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}.$$

9.21. *Considerînd reacția reversibilă de ordinul 2*

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

să se obțină ecuația integrată a vitezei de reacție în funcție de k_1, C_A^0, x_e *considerînd inițial* $C_A^0 = C_B^0$ *și* $C_C^0 = C_D^0 = 0$.

Rezolvare

Ecuația de viteză utilizînd conversia x este:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_A^0 - x)^2 - k_{-1}x^2,$$

iar pentru echilibru: $\frac{dx}{dt} = 0 = k_1(C_A^0 - x_e)^2 - k_{-1}x_e^2$. Înlocuind valoarea lui k_{-1} din condiția de echilibru, în ecuația de viteză, se obține:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2}[(C_A^0 - x)^2 x_e^2 - (C_A^0 - x_e)^2 x^2].$$

Descompunînd diferența de pătrate și rearanjînd se obține ecuația:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 C_A^0(2x_e - C_A^0)}{x_e^2} \cdot (x_e - x)\left(\frac{C_A^0 x_e}{2x_e - C_A^0} - x\right).$$

Ecuația unei reacții ireversibile, de ordinul 2 este:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_A^0 - x)(C_B^0 - x).$$

Cele două expresii sînt similare. Forma integrată a ultimei ecuații este:

$$t = \frac{1}{k_1(C_B^0 - C_A^0)} \ln \frac{C_A^0(C_B^0 - x)}{C_B^0(C_A^0 - x)}.$$

Înlocuind în această expresie pe k_1 prin $\frac{k_1 C_A^0(2x_e - C_A^0)}{x_e^2}$, pe C_A^0 prin x_e și pe C_B^0 prin $\frac{C_A^0 x}{2x_e - C_A^0}$ se obține expresia cerută:

$$t = \frac{x_e}{2k_1 C_A^0(C_A^0 - x_e)} \ln \frac{x(C_A^0 - 2x_e) + C_A^0 x_e}{C_A^0(x_e - x)}.$$

9.22. *Cîte zile sînt necesare pentru a transforma jumătate din concentrația inițială de alcool, în reacția de esterificare a unui amestec echimolar de alcool-acid acetic, știind că la echilibru se transformă 2/3 din concentrația inițială de alcool, iar după 64 zile, 1/4 din aceasta?*

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Se utilizează relaţia din problema 9.21:

$$t = \frac{x_e}{2k_1 C_A^0 (C_A^0 - x_e)} \ln \frac{x(C_A^0 - 2x_e) + C_A^0 x_e}{C_A^0 (x_e - x)},$$

în care $x_e = 2/3\ C_A^0$.

Ecuaţia se scrie de două ori corespunzînd situaţiilor:

(1) $t = 64,\ x = 1/4\ C_A^0$; (2) $t = t_{1/2},\ x = 1/2\ C_A^0$.

Astfel:

$$64 = C \ln \frac{\frac{C_A^0}{4}\left(C_A^0 - 2\frac{2}{3}C_A^0\right) + C_A^0 \frac{2}{3} C_A^0}{C_A^0\left(\frac{2}{3}C_A^0 - \frac{C_A^0}{4}\right)},$$

$$t_{1/2} = C \ln \frac{\frac{C_A^0}{2}\left(C_A^0 - 2 \cdot \frac{2}{3} C_A^0\right) + C_A^0 \cdot \frac{2}{3} C_A^0}{C_A^0\left(\frac{2}{3}C_A^0 - \frac{C_A^0}{2}\right)}$$

în care C este termenul constant din ecuaţia cinetică. Împărţind cele două relaţii se obţine:

$$\frac{t_{1/2}}{64} = \frac{\ln 3}{\ln 1{,}4} = \frac{\lg 3}{\lg 1{,}4} = 3{,}35.$$

Rezultă: $t_{1/2} = 3{,}35 \cdot 64 = 215$ zile.

9.23. *Două reacţii de ordinul 1 au loc consecutiv:*

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Să se arate că în acest caz concentraţia intermediarului B *atinge un maxim. Să se calculeze timpul corespunzător,* t_{max} *şi concentraţia maximă. Iniţial în sistem se află numai substanţa* A(C_A^0). *Să se analizeze cazurile:* $k_1 \neq k_2$ şi $k_1 = k_2$.

Rezolvare

Se poate scrie următorul sistem de ecuaţii diferenţiale:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A,\quad \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B,\quad \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A.$$

Pentru rezolvare se poate utiliza relaţia $C_A + C_B + C_C = C_A^0$ valabilă la un timp oarecare (invariant al sistemului de reacţii). Deci:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1(C_A^0 - C_B - C_C) - k_2 C_B,$$

Scanned with OKEN Scanner

sau derivînd în raport cu timpul:

$$\frac{d^2C_B}{dt^2} = k_1\left(-\frac{dC_B}{dt} - \frac{dC_C}{dt}\right) - k_2\frac{dC_B}{dt}.$$

Considerînd şi ecuaţia a treia din sistem rezultă:

$$\frac{d^2C_B}{dt^2} + (k_1 + k_2)\frac{dC_B}{dt} + k_1k_2C_B = 0.$$

Această ecuaţie diferenţială are soluţia generală:

$$C_B = \alpha e^{m_1 t} + \beta e^{m_2 t},$$

în care $m_{1,2}$ sînt rădăcinile ecuaţiei caracteristice:

$$m^2 + (k_1 + k_2)m + k_1k_2 = 0,$$

dacă acestea sînt reale distincte.

Rezultă: $m_1 = -k_1$ şi $m_2 = -k_2$,

(1) Atunci (pentru $k_1 \neq k_2$): $C_B = \alpha e^{-k_1 t} + \beta e^{-k_2 t}$. Constantele α şi β se obţin din condiţiile iniţiale: la $t = 0 \rightarrow C_B = 0$.

Deci $\alpha + \beta = 0$, sau $\alpha = -\beta$,

atunci: $C_B = \alpha(e^{-k_1 t} + e^{-k_2 t})$.

Şi pentru derivată: la $t = 0 \rightarrow C_B = 0$, $C_C = 0$,

deci $$\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{t=0} = k_1C_A^0.$$

Derivînd şi expresia lui C_B:

$$\frac{dC_B}{dt} = \alpha(-k_1e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t})$$

sau

$$\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{t=0} = \alpha(k_2 - k_1) = k_1C_A^0,$$

atunci: $$\alpha = \frac{k_1C_A^0}{k_2 - k_1}.$$

Expresia lui C_B este deci: $C_B = \frac{k_1C_A^0}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$.

Pentru ca C_B să aibă un maxim, trebuie ca $\frac{dC_B}{dt} = 0$ şi $\frac{d^2C_B}{dt^2} < 0$.

Scanned with OKEN Scanner

Atunci:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1}(-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0,$$

și

$$k_1 e^{-k_1 t_{max}} = k_2 e^{-k_2 t_{max}}, \quad t_{max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2},$$

deoarece pentru $\frac{dC_B}{dt} = 0$, rezultă $\frac{d^2 C_B}{dt^2} = -k_1 k_2 C_B < 0$.

Se obține valoarea $(C_B)_{max}$:

$$(C_B)_{max} = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1}\left\{\exp\left[\frac{-k_1 \ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}\right] - \exp\left[\frac{-k_2 \ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}\right]\right\}.$$

Dar considerînd identitatea $e^{x \ln y} = y^x$:

$$(C_B)_{max} = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1}\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_1}{k_1 - k_2}} - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}\right],$$

sau rearanjînd: $(C_B)_{max} = \frac{k_1 C_A^0}{k_2 - k_1}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_1}{k_1 - k_2}}\left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right)$.

Sau final: $(C_B)_{max} = C_A^0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$.

(2) Cînd $k_1 = k_2 = k$ (cele două rădăcini ale ecuației caracteristice sînt egale) soluția ecuației diferențiale este de forma:

$$C_B = \alpha e^{-kt} + \beta t e^{-kt}.$$

Constantele α și β se obțin din condițiile limită:

la $\qquad t = 0 \rightarrow C_B = 0 \rightarrow \alpha = 0.$

Deci:

$$C_B = \beta t e^{-kt}$$

și din derivată:

$$\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{t=0} = kC_A^0,$$

și

$$\frac{dC_B}{dt} = \beta(1 - kt) e^{-kt},$$

Scanned with OKEN Scanner

adică:

$$\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{t=0} = \beta = kC_A^0.$$

Deci soluția este: $C_B = kC_A^0 t\, e^{-kt}$.

Condiția de maxim: $\frac{dC_B}{dt} = 0$ și $\frac{d^2C_B}{dt^2} < 0$,

conduce la $1 - kt_{max} = 0$ și $t_{max} = \frac{1}{k}$.

Concentrația maximă rezultă: $(C_B)_{max} = kC_A^0 \frac{1}{k} e^{-k\frac{1}{k}} = \frac{C_A^0}{e}$.

9.24. *Să se stabilească ecuațiile cinetice integrate pentru o schemă de reacție de tipul:*

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3 \ldots \xrightarrow{k_{i-1}} A_i \xrightarrow{k_i} A_{i+1} \rightarrow$$

(generalizarea problemei precedente). Se consideră $k_1 \neq k_2 \neq \ldots \neq k_i$.

Rezolvare

Se poate scrie următorul sistem de ecuații diferențiale:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1C_1,$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1C_1 - k_2C_2$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_2C_2 - k_3C_3,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{i-1}C_{i-1} - k_iC_i.$$

Utilizînd simbolul $D_i = \frac{d}{dt}$ reacțiile de mai sus devin:

$$(D_i + k_1)C_1 = 0,$$

$$(D_i + k_2)C_2 = k_1C_1,$$

$$(D_i + k_3)C_3 = k_2C_2,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$(D_i + k_i)C_i = k_{i-1}C_{i-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă derivăm ecuația a doua a sistemului: $D_t\,(D_t + k_2)\,C_2 = D_t(k_1C_1)$ sau considerînd:

$$D_t(k_1C_1) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(k_1C_1) = k_1\frac{\mathrm{d}C_1}{\mathrm{d}t} = k_1D_tC_1$$

rezultă:

$$D_t(D_t + k_2)C_2 = k_1D_tC_1.$$

Adunînd primele două ecuații ale sistemului:

$$D_tC_1 = -(D_t + k_2)C_2.$$

Combinînd ultimele două ecuații rezultă:

$$D_t(D_t + k_2)C_2 = -k_1(D_t + k_2)C_2,$$

sau după rearanjare:

$$(D_t + k_1)\,(D_t + k_2)C_2 = 0.$$

Aceasta este o ecuație diferențială liniară de ordinul doi cu soluția:

$$C_2 = \alpha_{21}\,\mathrm{e}^{-k_1t} + \alpha_{22}\,\mathrm{e}^{-k_2t}.$$

Se poate recunoaște soluția obținută pentru cazul a două reacții consecutive de ordinul 1 (problema 9.23).

Utilizînd același procedeu, de diferențiere succesivă și eliminare, rezultă pentru compusul i:

$$(D_t + k_1)\,(D_t + k_2)\,(D_t + k_3)\,\ldots\,(D_t + k_i)\,C_i = 0.$$

Această ecuație diferențială liniară de ordinul i are soluția:

$$C_i = \alpha_{i1}\,\mathrm{e}^{-k_1t} + \alpha_{i2}\,\mathrm{e}^{-k_2t} + \ldots + \alpha_{ii}\,\mathrm{e}^{-k_it}.$$

Constantele de integrare α_{i1}, α_{i2}, ..., α_{ii} pot fi determinate din condițiile inițiale.

Dacă la $t = 0$, $C_1 = C_1^0$ și toate celelalte $C_i^0 = 0$ $(i \geqslant 2)$, atunci $\alpha_{11} = C_1^0$.

Pentru $C_2 = 0$ și $\left(\frac{\mathrm{d}C_2}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0} = k_1C_1^0$, rezultă sistemul de ecuații:

$$\alpha_{21} + \alpha_{22} = 0,$$

$$\alpha_{21}k_1 + \alpha_{22}k_2 = -k_1C_1^0,$$

cu soluția $\alpha_{21} = -\alpha_{22} = \dfrac{k_1C_1^0}{k_2 - k_1}$.

Pentru compusul i, atît derivata $\mathrm{d}C_i/\mathrm{d}t$ cît și derivatele de ordin superior pînă la $\mathrm{d}^{i-2}C_i/\mathrm{d}t^{i-2}$ sînt nule pentru $t = 0$. Celelalte două derivate sînt:

$$\left(\frac{\mathrm{d}^{i-1}C_i}{\mathrm{d}t^{i-1}}\right)_{t=0} = \left(\prod_{i=1}^{i-1} k_i\right)C_1^0,$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^iC_i}{\mathrm{d}t^i}\right)_{t=0} = -\left(\sum_{i=1}^{i} k_i\right)\left(\prod_{i=1}^{i-1} k_i\right)C_1^0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza acestor condiții, coeficienții rezultă prin rezolvarea următorului sistem de ecuații liniare.

$$\alpha_{i1} + \alpha_{i2} + \alpha_{i3} + \ldots + \alpha_{ii} = 0,$$

$$k_1\alpha_{i1} + k_2\alpha_{i2} + k_3\alpha_{i3} + \ldots + k_i\alpha_{ii} = 0,$$

$$k_1^2\alpha_{i1} + k_2^2\alpha_{i2} + k_3^2\alpha_{i3} + \ldots + k_i^2\alpha_{ii} = 0,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$k_1^{i-2}\alpha_{i1} + k_1^{i-2}\alpha_{i2} + \ldots + k_i^{i-2}\alpha_{ii} = 0,$$

$$(-k_1)^{i-1}\alpha_{i1} + (-k_2)^{i-1}\alpha_{i2} + \ldots + (-k_i)^{i-1}\alpha_{ii} = \left(\prod_{i=1}^{i-1} k_i\right) C_1^0,$$

$$(-k_1)^i\,\alpha_{i1} + (-k_2)^i\,\alpha_{i2} + \ldots + (-k_i)^i\,\alpha_{ii} = -\left(\sum_{i=1}^{i} k_i\right)\left(\prod_{i=1}^{i-1} k_i\right) C_1^0.$$

9.25. *În cazul problemei precedente să se stabilească timpul corespunzător atingerii concentrației maxime și valoarea acesteia pentru compusul i, dacă toate constantele sînt egale* ($k_1 = k_2 = \ldots = k_i = k$).

Rezolvare

În aceste condiții soluția ecuației diferențiale pentru compusul i este:

$$C_i = e^{-kt}(\alpha_{i1} + \alpha_{i2}t + \alpha_{i3}t^2 + \ldots + \alpha_{ii}t^{i-1}).$$

Din condițiile pentru $t = 0$:

$$(C_i)_{t=0} = 0; \text{ (cu excepția } C_1 = C_1^0)$$

și

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{t=0} = 0; \quad \left(\frac{d^2C_i}{dt^2}\right)_{t=0} = 0; \quad \ldots \left(\frac{d^{i-2}C_i}{dt^{i-2}}\right)_{t=0} = 0,$$

rezultă:

$$\alpha_{i1} = \alpha_{i2} = \ldots \alpha_{ii-1} = 0.$$

Atunci soluția se reduce la: $C_i = \alpha_{ii}t^{i-1}e^{-kt}$.
Din condiția:

$$\left(\frac{d^{i-1}C_i}{dt^{i-1}}\right)_{t=0} = \left(\prod_{i=1}^{i-1} k_i\right) C_1^0 = k^{i-1}C_1^0$$

rezultă:

$$\alpha_{ii} = \frac{C_1^0 k^{i-1}}{(i-1)!}.$$

Astfel soluția are forma finală: $C_i = C_1^0 \dfrac{(kt)^{i-1}}{(i-1)!} e^{-kt}$.

Valoarea t_{max} se obține din condițiile $\dfrac{dC_i}{dt} = 0$ și $\dfrac{d^2C_i}{dt^2} < 0$,

ceea ce conduce la: $t_{max} = \dfrac{i-1}{k}$.

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația maximă este atunci:

$$(C_i)_{max} = C_1^0 \frac{(i-1)^{i-1}}{(i-1)!} e^{-(i-1)}.$$

Pentru $i = 2$ se regăsesc valorile $t_{max} = \frac{1}{k}$ și $(C_2)_{max} = \frac{C_1^0}{e}$, din problema 9.23.

9.26. *Se consideră un sistem de S componenți (compuși chimici), A_1, A_2, A_3, ... A_S, în care între oricare doi componenți au loc reacțiile de ordinul întîi de tipul:*

$$A_j \underset{k_{mj}}{\overset{k_{jm}}{\rightleftharpoons}} A_m.$$

Să se stabilească expresia cinetică integrată pentru acest sistem.

Rezolvare

Se poate scrie un set de S ecuații diferențiale pentru vitezele de reacție ale componenților. O astfel de ecuație pentru componentul m este:

$$\frac{dC_m}{dt} = k_{1m}C_1 + k_{2m}C_2 + \ldots + k_{m-1}C_{m-1} + k_{m+1,m}C_{m+1} + \ldots$$

$$\ldots + k_{Sm}C_S - (k_{m1} + k_{m2} + \ldots + k_{m,m-1} + k_{m,m+1} + \ldots + k_{mS})\, C_m.$$

În forma generală se poate scrie: $\frac{dC_m}{dt} = \sum_{i=1}^{S} k_{im}C_i$, dacă se notează:

$$k_{mm} = -(k_{m1} + k_{m2} + \ldots + k_{m,m-1} + k_{m,m+1} + \ldots + k_{mS}).$$

Soluția unui astfel de sistem este în forma cea mai generală:

$$C_m = \sum_{j=1}^{S} \alpha_{mj} e^{-\lambda_j t} + \beta_m,$$

în care α_{mj}, β_m și λ_j sînt constante de integrare. Valorile pentru β_m pot fi determinate din condițiile inițiale, respectiv $C_m = C_m^0$ la $t = 0$:

$$\beta_m = C_m^0 - \sum_{j=1}^{S} \alpha_{mj}.$$

Constantele α_{mj} și λ_j pot fi obținute dacă se introduc soluțiile obținute în setul inițial de ecuații diferențiale:

$$\frac{dC_m}{dt} = -\sum_{j=1}^{S} \alpha_{mj}\lambda_j e^{-\lambda_j t}; \quad C_i = \sum_{j=1}^{S} \alpha_{ij} e^{-\lambda_j t} + \beta_i,$$

cînd se obține:

$$-\sum_{j=1}^{S} \alpha_{mj}\lambda_j e^{-\lambda_j t} = \sum_{i=1}^{S}\sum_{j=1}^{S} k_{im}\alpha_{ij} e^{-\lambda_j t} + \sum_{i=1}^{S} k_{im}\beta_i,$$

Scanned with OKEN Scanner

sau schimbînd ordinea de sumare şi rearanjînd:

$$\sum_{j=1}^{S} e^{-\lambda_j t}\left(\alpha_{mj}\lambda_j + \sum_{i=1}^{S} k_{im}\alpha_{ij}\right) + \sum_{i=1}^{S} k_{im}\beta_i = 0.$$

Pentru ca această ecuaţie să fie egală cu zero trebuie ca:

$$\lambda_j \alpha_{mj} + \sum_{i=1}^{S} k_{im}\alpha_{ij} = 0, \qquad (j = 1, 2, ..., S)$$

şi

$$\sum_{i=1}^{S} k_{im}\beta_i = 0.$$

Pentru fiecare component m, avem $S + 1$ ecuaţii de tipul de mai sus. Pentru S componenţi vor rezulta $S(S + 1)$ ecuaţii care sînt suficiente pentru a determina S^2 coeficienţi α_{ij} şi S constante λ_j.

Dacă de exemplu se menţine j constant, iar m ia valori de la 1 la S, se obţine un sistem de S ecuaţii de tipul:

$$(k_{11} + \lambda_j)\ \alpha_{1j} + k_{21}\alpha_{2j} + ... + k_{s1}\alpha_{sj} = 0,$$

$$k_{12}\alpha_{1j} + (k_{22} + \lambda_j)\ \alpha_{2j} + ... + k_{s2}\alpha_{sj} = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$k_{1s}\alpha_{1j} + k_{2s}\alpha_{2j} + ... + (k_{ss} + \lambda_j)\ \alpha_{sj} = 0.$$

Acest sistem este compatibil dacă determinantul coeficienţilor este nul:

$$\begin{vmatrix} k_{11} + \lambda_j & k_{21} & k_{31} \ldots k_{s1} \\ k_{12} & k_{22} + \lambda_j & k_{32} \ldots k_{s2} \\ \vdots & & \\ k_{1s} & k_{2s} & k_{3s} \ldots k_{ss} + \lambda_j \end{vmatrix} = 0.$$

Acest determinant conduce la o ecuaţie de grad S în λ_j.
Rădăcinile acestei ecuaţii dau valorile λ_j pentru $j = 1, 2, ... S$.
Avînd astfel λ_j se pot apoi determina α_{ij} şi β_i.

9.27. *Se dă sistemul de ecuaţii format din două reacţii de ordinul* 1:

$$A \xrightarrow{k_1} R \qquad A \xrightarrow{k_2} S$$

Să se stabilească ecuaţiile cinetice integrate. Să se determine valorile k_1 *şi* k_2 *analitic şi grafic.*

Rezolvare

Pentru reacţii complexe determinarea constantelor de viteză nu este posibilă pe baza urmăririi concentraţiei unui singur component.

Scanned with OKEN Scanner

Vitezele de transformare ale celor trei componente sînt:

$$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A,$$

$$v_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A,$$

$$v_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

Prin integrarea primei ecuații se obține: $\frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A} = (k_1 + k_2)$.

Prin împărțirea celorlalte 2 ecuații: $\frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2}$.

Sau după integrare: $\frac{C_R - C_R^0}{C_S - C_S^0} = \frac{k_1}{k_2}$.

Constantele k_1 și k_2 se pot calcula analitic din cele două relații integrate.

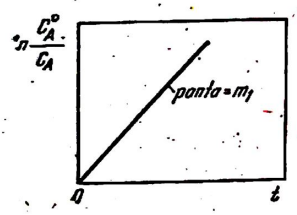


Fig. 9.4.

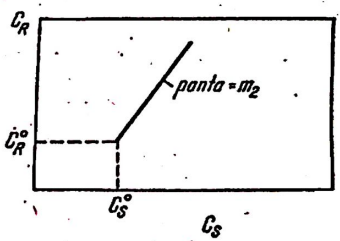


Fig. 9.5.

Metoda grafică de calcul este schițată în figurile 9.4 și 9.5. Se obțin pantele m_1 și m_2. Atunci:

$$k_1 + k_2 = m_1.$$

$$\frac{k_1}{k_2} = m_2$$

cu soluția $k_1 = \frac{m_1 m_2}{1 + m_2}$ și $k_2 = \frac{m_1}{1 + m_2}$.

9.28. *Să se arate că reacțiile paralele unilaterale ale acidului D-camfor-3-carboxilic:*

$$C_{10}H_{15}OCOOH \xrightarrow{k_1} C_{10}H_{16}O + CO_2 \qquad (1)$$

$$C_{10}H_{15}O\,COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{k_2} C_{10}H_{15}OCOOC_2H_5 + H_2O \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

ce au loc în mediu de alcool absolut, la temperaturi ridicate sînt de ordinul 1. În tabelul 9.12 sînt date rezultatele experimentale obținute la t = 48°C. Coloana a doua a tabelului cuprinde numărul de cm³ de Ba $(OH)_2$ 0,1 N folosiți la titrarea a 20 cm³ amestec de reacție, iar coloana a treia a tabelei cantitatea de CO_2 degajată. Aceasta a fost determinată prin absorbția CO_2 degajat de 200 cm³ amestec de reacție, într-o soluție de hidroxid de potasiu.

Tabelul 9.12

t, min	*Volumul de* Ba $(OH)_2$ 0,1 *N folosit la titrare*, cm³	*Cantitatea de* CO_2, g
0	20,00	—
10	16,26	0,0841
20	13,25	0,1545
30	10,68	0,2095
40	8,74	0,2482
60	5,88	0,3045
80	3,99	0,3556

Rezolvare

Reacțiile date sînt de forma:

$$A \xrightarrow{k_1} B + C \qquad (1)$$

$$A + D\ (exces) \xrightarrow{k_2} E + F \qquad (2)$$

Considerînd reacțiile ireversibile de ordin 1 se pot scrie ecuațiile:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)\, C_A,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A,$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2 C_A,$$

sau introducînd conversiile: $C_A = C_A^0 - x_1 - x_2 = C_A^0 - x$, $C_B = x_1$ și $C_E = x_2$ se obține:

$$\frac{dx_1}{dt} = (k_1 + k_2)\,(C_A^0 - x); \quad \frac{dx_1}{dt} = k_1(C_A^0 - x);$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(C_A^0 - x).$$

Din integrarea primei relații rezultă:

$$k_1 + k_2 = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}.$$

Pentru a calcula fiecare constantă în parte, mai este necesară încă o ecuație, care se obține făcînd raportul celorlalte două viteze de reacție și integrînd:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu datele din tabelul 9.12 se obține la $t = 10$ min:

$$C_A^0 = \frac{20{,}00 \cdot 10^{-1}}{20{,}00} = 0{,}1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{(vezi problema 9.7)}$$

$$C_A^0 - x = \frac{16{,}26 \cdot 10^{-1}}{20{,}00} = 0{,}0813 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Cantitatea de CO_2 degajată: $\frac{0{,}081}{44{,}01} = 1{,}91 \cdot 10^{-3}$ mol corespunde conversiei în prima reacție:

$$x_1 = 1{,}91 \cdot 10^{-3} \frac{1\,000}{200} = 9{,}55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Atunci:

$$x = 0{,}1 - 0{,}813 = 0{,}0187 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 18{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

și

$$x_2 = x - x_1 = 18{,}7 \cdot 10^{-3} - 9{,}55 \cdot 10^{-3} = 9{,}15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Înlocuind:

$$k_1 + k_2 = \frac{2{,}303}{10} \lg \frac{0{,}1}{0{,}0813} = 2{,}07 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

și $k_1/k_2 = 1{,}04$.

Rezultă: $k_1 = 1{,}06 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}, $k_2 = 1{,}01 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}.

Calculele efectuate pentru toate datele experimentale, sînt prezentate în tabelul 9.13.

Tabelul 9.13

t, min	$(C_A^0 - x) \cdot 10^2$, mol · l^{-1}	$x_1 \cdot 10^2$ mol · l^{-1}	$x \cdot 10^2$, mol · l^{-1}	$x_2 \cdot 10^2$, mol · l^{-1}	$k_1 \cdot 10^2$, min^{-1}	$k_2 \cdot 10^2$, min^{-1}
0	10,0	0	0	0	—	—
10	8,13	0,95	1,87	0,92	1,06	1,01
20	6,64	1,75	3,36	1,61	1,06	0,98
30	5,34	2,38	4,66	2,28	1,06	1,02
40	4,37	2,82	5,63	2,81	1,03	1,04
60	2,94	3,45	7,06	3,61	0,99	1,04
80	1,99	4,03	8,01	3,98	1,02	1,00

Reacțiile paralele sînt într-adevăr de ordinul 1.

9.29. *La studiul cinetic al reacțiilor de piroliză în fază gazoasă a bromet anului și a n-brom-propanului într-un reactor cu mediu de toluen, s-au obținut următoarele valori ale constantelor de viteză k_1 și k_2 (de ordinul 1) pentru cele două reacții, funcție de temperatură (tabelul 9.14)*:

Scanned with OKEN Scanner

Să se determine energia de activare și factorul preexponențial pentru fiecare din procesele chimice date.

Rezolvare

Tabelul 9.14

T, K	k_1, s^{-1}	T, K	k_2, s^{-1}
800	0,0361	794	0,110
833	0,141	806	0,192
877	0,662	855	1,126
900	1,410	881	2,708

Dependența constantei de viteză de temperatură este dată de *relația lui* Arrhenius:

$$k = A\, e^{-E/RT},$$

în care: E este energia de activare a procesului, iar A este factorul preexponențial.

Prin logaritmarea relației scrise se obține:

$$\lg k = \frac{-E}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A.$$

Considerînd că E și A nu depind de temperatură, reprezentarea grafică $\lg k$ funcție de $\frac{1}{T}$ este o dreaptă din a cărei pantă și ordonată la origine se pot determina E și A.

Valorile calculate pentru $1/T$, $\lg k_1$ și $\lg k_2$ sînt date în tabelul 9.15.

În figura 9.6 dreapta *1* este pentru procesul de piroliză a brometanului, iar dreapta *2* pentru procesul de piroliză a *n*-brompropanului.

Tabelul 9.15

$10^3/T$	$\lg k_1$	$10^3/T$	$\lg k_2$
1,250	−1,4425	1,260	−0,9586
1,200	−0,8508	1,241	−0,7167
1,140	−0,1791	1,169	0,0515
1,111	+0,1492	1,135	0,4326

Pentru piroliza brometanului se obține:

$$E = 2{,}303 \cdot R \cdot 11{,}5 \cdot 10^3 = 2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 10^{-3} \cdot 11{,}5 \cdot 10^3 = 52{,}3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Prin calcul rezultă $A = 7{,}3 \cdot 10^{12}$ s^{-1}.

Pentru procesul de piroliză a *n*-brompropanului: $E = 50{,}7$ kcal $\cdot$ mol^{-1} și $A = 1 \cdot 10^{13}$ s^{-1}.

În acest caz dependența constantei de viteză de temperatură pentru fiecare proces este:

$$k_1 = 7{,}3 \cdot 10^{12} \exp\,(-52\,300/RT);\ k_2 = 1{,}0 \cdot 10^{13} \exp(-50\,700/RT).$$

9.30. *În cuptorul de cocserie se formează etan din etilenă și hidrogen după reacția de ordinul 2 în fază gazoasă:*

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

Să se afle concentrația de etilenă din spațiul de reacție după 15 min, *la* T = 1 500 K, *dacă inițial* $C_{C_2H_4} = C_{H_2} = 9 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l^{-1}. *Factorul preexpo-*

Scanned with OKEN Scanner

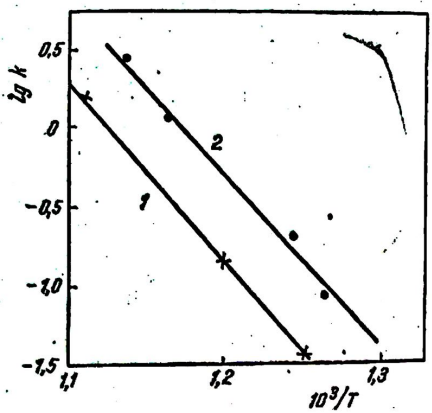


Fig. 9.6.

nențial al reacției este lg A = 6,093, *iar energia de activare* $E = 43{,}1$ kcal · mol^{-1}.

Să se calculeze $t_{1/2}$ *la această temperatură și apoi temperatura la care* $t_{1/2} = 10$ min.

Rezolvare

Reacția este de ordinul 2 și pentru concentrații egale de reactanți se aplică relația integrală:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0}\right].$$

Concentrația la un timp oarecare este:

$$C_A = \frac{C_A^0}{1 + ktC_A^0}$$

Pentru calculul constantei de viteză se folosește *relația lui* Arrhenius:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2{,}303RT}.$$

Înlocuind rezultă : $k = 0{,}68$ l · mol^{-1} · s^{-1}.

După $t = 15$ min $= 900$ s concentrația în etilenă va fi: $C_{C_2H_4} = 5{,}82 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}.

Timpul de înjumătățire este: $t_{1/2} = 1/kC_A^0 = 27{,}3$ min.

Temperatura la care $t_{1/2} = 10$ min $= 600$ s rezultă din:

$$\lg k = 6{,}093 - \frac{43\,100}{2{,}303 \cdot R \cdot T}.$$

Valoarea constantei de viteză la această temperatură este:

$$k = \frac{1}{t_{1/2}C_A^0} = \frac{1}{600 \cdot 9 \cdot 10^{-4}}.$$

Atunci: $T = 1\,550$ K.

● **9.31.** *Reacția de descompunere a oxidului de azot la temperaturi ridicate este o reacție de ordinul doi:*

$$2NO(g) \xrightarrow{k} N_2(g) + O_2(g)$$

Constanta de viteză a reacției la temperatura de 1 423 K *are valoarea* $1{,}843 \cdot 10^{-3}$, *iar la* 1 681 K, $5{,}743 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1} · atm^{-2} · s^{-1}. *Cunoscîndu-se aceste date să se calculeze:*

a) entalpia și entropia de activare a reacției,

b) constanta de viteză la temperaturile de 1 373 *și* 1 730 K. *Se consideră comportare ideală a gazelor.*

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

Conform teoriei vitezelor absolute de reacție (sau teoria complexului activat) procesul decurge schematic:

$$2NO \rightleftharpoons X^{\neq} \rightarrow N_2 + O_2$$

în care $X^{\neq}$ este complexul activat. Viteza de reacție este astfel

$$v = \frac{k \cdot T}{h} C_{X^{\neq}},$$

în care k este *constanta lui* Boltzmann; h — *constanta lui* Planck, iar $C_{X^{\neq}}$ concentrația complexului activat.

Fiind vorba de un amestec de gaze ideale $C_{X^{\neq}} = P_{X^{\neq}}/RT$

Ecuația cinetică este: $v = kP_{NO}^2$.

Egalînd cele două expresii:

$$v = kP_{NO}^2 = \frac{kT}{h} \frac{P_{X^{\neq}}}{RT},$$

sau

$$k = \frac{k}{hR} \frac{P_{X^{\neq}}}{P_{NO}^2} = \frac{k}{hR} \cdot K^{\neq},$$

în care $K^{\neq}$ este constanta de echilibru a reacției de formare a complexului activat.

Dependența lui $K^{\neq}$ de temperatură este dată de relația, cunoscută de la echilibrul chimic:

$$K^{\neq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right),$$

$\Delta G^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ fiind entalpia liberă, entalpia și respectiv entropia de activare a reacției.

Prin combinarea ultimelor două ecuații și logaritmare se obține:

$$\lg k = \lg \frac{k}{hR} - \frac{\Delta H^{\neq}}{2{,}303\, RT} + \frac{\Delta S^{\neq}}{2{,}303\, R},$$

atunci, pentru $T = 1\,423$ K:

$$-2{,}7345 = \lg \frac{k}{hR} - \frac{\Delta H^{\neq}}{2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 1\,423} + \frac{\Delta S^{\neq}}{2{,}303 \cdot 1{,}987},$$

sau

$$-2{,}7345 = 11{,}4047 - \frac{\Delta H^{\neq}}{6\,511{,}6} + \frac{\Delta S^{\neq}}{4{,}576}.$$

Pentru $T = 1\,681$ K:

$$-1{,}2409 = 11{,}4047 - \frac{\Delta H^{\neq}}{7\,692{,}3} + \frac{\Delta S^{\neq}}{4{,}576}.$$

Rezultă:

$$\Delta H^{\neq} = 63{,}37 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ și } \Delta S^{\neq} = -20{,}17 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Expresia vitezei de reacție devine:

$$\lg k = 11{,}4047 - \frac{63\,370}{4{,}576\,T} - \frac{20{,}17}{4{,}576} = 6{,}9970 - \frac{13\,848}{T}.$$

Pentru:

$T = 1\,373$ K $\quad k = 8{,}15 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1} atm^{-2} · s^{-1}

$T = 1\,730$ K $\quad k = 0{,}98 \cdot 10^{-1}$ mol · l^{-1} atm^{-2} · s^{-1}.

9.32. *Se consideră reacția între doi atomi* A *și* B *cu formarea unui complex activat* A ... B:

$$A + B \rightleftharpoons A \ldots B \rightarrow AB$$

Să se stabilească expresia constantei de viteză a reacției globale în termenii proprietăților moleculare, pe baza teoriei vitezelor absolute de reacție.

Rezolvare

Expresia constantei de viteză obținută pe baza teoriei vitezelor absolute de reacție este:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Z^0_{\neq}}{Z^0_A Z^0_B} e^{-\Delta E_0/RT},$$

unde $Z^0_A Z^0_B$, este funcția de partiție moleculară pentru substanțele A, B; $Z^0_{\neq}$ — funcția de partiție a complexului activat și ΔE_0 — energia de formare a complexului activat la 0 K. Între funcțiile de partiție din această relație și cele utilizate în capitolul 8 (termodinamică statistică) există relația: $Z_i = \frac{RT}{P} Z^0_i$, deci expresiile pentru gradele interne de mișcare nu se modifică, dar în funcția corespunzătoare translației nu mai apare volumul.

Complexul activat va avea, ca și o moleculă biatomică, trei grade de libertate de translație și două de rotație (ca rotator rigid), dar nu mai posedă gradul de libertate de vibrație care a fost înlocuit cu cel de translație de-a lungul coordonatei de reacție. Atunci:

$$Z^0_{\neq} = \left[\frac{2\pi(m_A + m_B)\,kT}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{h^2},$$

unde momentul de inerție $I = m_A m_B r^2/(m_A + m_B)$, r fiind distanța internucleară în complexul activat.

Atomii A și B au doar mișcare de translație:

$$Z^0_A = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2} \text{ și } Z^0_B = \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Rezultă expresia constantei de viteză:

$$k = r^2 \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)^{1/2} e^{-\Delta E_0/RT}.$$

Observație. Expresia obținută este identică cu cea care rezultă în teoria activării prin ciocniri. Numai în acest caz, cele două teorii conduc la rezultate identice. Pentru reacții mai complicate, expresia constantei la viteză conține termenii suplimentari în funcțiile de partiție, asociați unor grade de libertate interne. Aceștia determină valori mai mici ale constantei de viteză în comparație cu cele care rezultă în cadrul teoriei ciocnirilor și deci mai apropiate de valorile experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

9.33. *Constanta de viteză a reacției:*

$$[CoBr(NH_3)_5]^{2+} + OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$$

(după Brönsted *și* Livingston*) este egală cu* 91 $l \cdot mol^{-1} min^{-1}$ *pentru o concentrație inițială a ionului* $[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$ *(notat* A *și introdus ca bromură) de* $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *N și o concentrație a* OH^- *(notat* B *și introdus ca* NaOH*) de* $0{,}705 \cdot 10^{-3}$ *N. Să se calculeze constanta de viteză a reacției:*

a) dacă reacția are loc la diluție infinită;

b) dacă reacția are loc la diferite concentrații ale ionilor reactanți în prezența a diferite cantități de NaCl.

Să se compare rezultatele obținute cu datele experimentale:

Concentrația, ion $g \cdot l^{-1}$			$k, l \cdot mol^{-1} min^{-1}$
$C_A \cdot 10^3$	$C_B \cdot 10^3$	C_{NaCl}	
0,596	1,004	—	87
0,600	0,696	0,005	73,5
0,600	0,696	0,020	58
0,600	0,691	0,030	54,5

Rezolvare

Conform teoriei vitezelor absolute de reacție, pentru reacția de formare a complexului activat, constanta de echilibru este:

$$K_a = \frac{a^*}{a_A a_B}.$$

Viteza reacției date este direct proporțională cu concentrația de complex activat C^*:

$$v = kC^*.$$

Dacă $a_i = \gamma_i C_i$ se poate scrie:

$$C^* = KC_A C_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*}$$

și

$$v = kKC_A C_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*},$$

conform *legii limită* Debye-Hückel:

$$-\lg \gamma = c z^2 \sqrt{J},$$

în care: c este o constantă egală cu 0,498 la 15°C, pentru apă ca solvent;
z — sarcina ionilor;
J — tăria ionică definită prin relația:

$$J = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2,$$

$$\lg \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} = -c \sqrt{J} (z_A^2 + z_B^2 - z^2),$$

considerînd $z = z_A + z_B$ deoarece complexul activat este format din A și B.

Scanned with OKEN Scanner

Deci $\lg \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} = 2c\sqrt{J}\, z_A z_B$

și

$$\lg k = \lg k_0 + 2cz_A z_B \sqrt{J},$$

în care k este constanta de viteză a reacției într-un mediu cu tăria ionică J și k_0 — constante de viteză pentru un mediu cu $J = 0$.

Concentrațiile ionilor sînt: A — $5 \cdot 10^{-4}$N; Br^- — 10^{-3}N; OH^- — $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ și Na^+ — $7{,}05 \cdot 10^{-4}$N.

Atunci:

$$J = 0{,}5(5 \cdot 10^{-4} \cdot 4 + 1 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 7{,}05 \cdot 10^{-4}) = 2{,}2 \cdot 10^{-3}.$$

a) $\lg k = \lg 91 + 2 \cdot 0{,}498 \cdot 22{,}2 \cdot 10^{-3} = 2{,}0522,$

$$k_0 = 113\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}.$$

b) k se calculează asemănător. Rezultatele sînt

$J \cdot 10^3$	2,7	7,5	22,5	32,5
k	89	76	57	49

Se observă o bună concordanță între rezultatele calculate și cele experimentale.

Observație. *Ecuația* $\lg k = \lg k_0 + 2cz_A z_B \sqrt{J}$ *descrie cantitativ efectul salin primar.* În afară de acesta există și un *efect salin secundar* datorat adaosului unui electrolit ce modifică concentrațiile ionilor participanți la reacție.

● **9.34.** *Hidroliza acetamidei s-a studiat într-un vas de presiune mare, în condiții de temperatură și presiune constante:*

$$CH_3CONH_2 + OH^- \rightarrow CH_3CO_2^- + NH_3$$

Să se calculeze volumul de activare al reacției dacă se cunosc valorile constantei de viteză, la diferite presiuni:

P, MPa	0,1	27,6	68,9	103,4
$k \cdot 10^5$, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	3,77	4,44	5,47	6,80

Rezolvare

Expresia constantei de viteză pentru reacții în soluție *(ecuația* Brönsted și Bjerrum) este:

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\neq}}},$$

în care:

χ — reprezintă coeficientul de transmisie, care apreciază abaterea lui $K^{\neq}$ de la valoarea de echilibru;

$K^{\neq}$ — constanta de echilibru a reacției de formare a complexului activat exprimată prin concentrație;

γ_A, γ_B, $\gamma_{AB^{\neq}}$ — coeficienții de activitate.

Scanned with OKEN Scanner

Variația constantei de viteză cu presiunea este:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K^{\neq}}{\partial P}\right)_T - \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_{AB^{\neq}}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial P}\right)_T\right].$$

Știind că $\ln K^{\neq} = -\Delta \bar{G}^{\neq}/RT$ și $(\partial \bar{G}/\partial P)_T = \bar{V}$, rezultă:

$$RT\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\Delta \bar{V}^{\neq} - RT\left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_{AB^{\neq}}}{\partial P}\right), \ldots\right],$$

în care $\Delta \bar{V}^{\neq}$ reprezintă volumul de activare (diferența volumelor parțial molare ale complexului și reactanților).

Deoarece variația coeficienților de activare cu P este mică, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta \bar{V}^{\neq}}{RT}$$

sau $\ln k = k_0 - \dfrac{\Delta \bar{V}^{\neq} \cdot P}{RT}$,

în care k_0 este constanta de viteză la presiunea zero.

Din reprezentarea grafică $\ln k = f(P)$ se obține o dreaptă cu panta egală cu $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ atm^{-1}.

Deci $\Delta \bar{V}^{\neq} \cong 14$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1}.

9.35. *Pentru reacția de descompunere a acidului iodhidric*

$$2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$$

experimental s-au obținut următoarele valori ale constantei de viteză:

T, K	556	629	666	683	716	781
$k \cdot 10^5$, l $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s^{-1}	0,003517	3,02	21,98	51,15	250,1	3 954

Pe baza teoriei ciocnirilor, să se verifice constanta de viteză, cunoscînd energia de activare $E = 44\,600$ cal $\cdot$ mol^{-1} *și diametrul moleculei de acid iodhidric,* $\sigma = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm.

Rezolvare

Conform teoriei activării prin ciocniri *constanta de viteză* a unei reacții bimoleculare este:

$$k = Z_{n_1, n_2}\, e^{-E/RT}.$$

Introducînd expresia numărului de ciocniri (vezi problema 8.8), se obține

$$k = 4\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}\, e^{-E/RT}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Valorile calculate ale constantei de viteză sînt:

T, K	556	629	666	683	716	781
$k \cdot 10^5$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	0,00292	3,37	25,2	58,8	275	3 880

O comparație între valorile calculate și cele experimentale arată că pentrn această reacție, teoria ciocnirilor dă rezultate satisfăcătoare.

9.36. *Utilizînd metoda stării staționare, să se stabilească pentru sistemul complex:*

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X + C$$

$$X + D \xrightarrow{k_2} E$$

ecuația de viteză. Să se discute cazuri particulare posibile.

Rezolvare

Viteza de reacție scrisă pentru E, din motive de simplitate, este:

$$v = \frac{dC_E}{dt} = k_2 C_X C_D.$$

Aplicînd metoda stării staționare pentru X:

$$\frac{dC_X}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_X C_C - k_2 C_X C_D = 0.$$

Rezultă:

$$c_X = \frac{k_1 C_A C_B}{k_{-1} C_C + k_2 C_D},$$

iar ecuația vitezei devine: $v = \dfrac{k_1 k_2 C_A C_B C_D}{k_{-1} C_C + k_2 C_D}$.

Cazuri particulare posibile:

a) $k_{-1} \ll k_2$, $v = k_1 C_A C_B$;

b) $k_{-1} \gg k_2$.

Ecuația de viteză se reduce la:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{C_A C_B C_D}{C_C} = k_2 K_1 \frac{C_A C_B}{C_C} C_D.$$

Termenul $K_1 C_A C_B / C_C$ exprimă de fapt concentrația la echilibru a lui X, ceea ce e posibil de realizat dată fiind viteza redusă a etapei a doua.

Scanned with OKEN Scanner

9.37. *Să se stabilească ecuația de viteză integrată pentru hidroliza unui derivat halogenat după un mecanism SN 1.*

Rezolvare

Acest mecanism se poate scrie:

$$RCl \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ + Cl^-$$

$$R^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} R - OH + H^+$$

Viteza de reacție este: $v = -\frac{dC_{RCl}}{dt} = k_2 C_{R+}$,

deoarece concentrația apei este practic constantă fiind un reactant în exces.

Pe baza metodei stării staționare:

$$\frac{dC_{R+}}{dt} = k_1 C_{RCl} - k_{-1} C_{R+} + C_{Cl-} - k_2 C_{R+}, = 0,$$

rezultă:

$$C_{R+} = \frac{k_1 C_{RCl}}{k_{-1} C_{Cl-} + k_2}.$$

Atunci:

$$v = -\frac{dC_{RCl}}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_{RCl}}{k_{-1} C_{Cl-} + k_2} = \frac{k_1 C_{RCl}}{\frac{k_{-1}}{k_2} C_{Cl-} + 1} = \frac{k_1 C_{RCl}}{r C_{Cl-} + 1},$$

în care s-a notat $r = k_{-1}/k_2$.

Se observă că sistemul se încadrează în schema generală din problema **9.36.**

Notînd cu C^0_{RCl} concentrația inițială de RCl și cu x conversia la un timp oarecare: $C_{RCl} = C^0_{RCl} - x$ și $C_{Cl-} = x$

și $$v = -\frac{dC_{RCl}}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{k_1 (C^0_{RCl} - x)}{rx + 1}.$$

Separînd variabilele se obține: $k_1 dt = \frac{rx + 1}{C^0_{RCl} - x} dx$

sau

$$k_1 dt = \left[\frac{rC^0_{RCl} + 1}{C^0_{RCl} - x} - r\right] dx.$$

Integrînd și punînd condiția inițială, $t = 0$, $x = 0$, rezultă:

$$k_1 t = (rC^0_{RCl} + 1) \ln\left(\frac{C^0_{RCl}}{C^0_{RCl} - x}\right) - rx,$$

sau în altă formă: $k_1 t = r\left[C^0_{RCl} \ln\left(\frac{C^0_{RCl}}{C^0_{RCl} - x}\right) - x\right] + \ln \frac{C^0_{RCl}}{C^0_{RCl} - x}$.

Pe baza acestei relații se pot determina constantele k_1 și r.

Scanned with OKEN Scanner

9.38. *Utilizînd relaţia diferenţială a vitezei de hidroliză a unui compus halogenat, obţinută în problema* **9.37**, *să se determine* k_1 *şi* r *prin două metode pe baza vitezei iniţiale,* v_0.

Rezolvare

a) Pentru viteza iniţială v_0 se poate scrie:

$$v_0 = \frac{k_1 C^0_{RCl}}{r \cdot C^0_{Cl^-} + 1},$$

sau rearanjînd: $\frac{1}{v_0} = \frac{r}{k_1} \frac{C^0_{Cl^-}}{C^0_{RCl}} + \frac{1}{k_1 C^0_{RCl}}$.

Menţinînd constant C^0_{RCl}, dar modificînd $C^0_{Cl^-}$ şi măsurînd v_0 corespunzător, se poate obţine o reprezentare $\frac{1}{v_0} = f(C^0_{Cl^-})$ care este o dreaptă din panta căreia se determină r/k_1, iar din ordonată la origine, k_1. Metoda are dezavantajul impreciziei determinării lui v_0.

b) Pentru o determinare mai precisă a lui v_0 se foloseşte următoarea metodă:

— se consideră reacţia ca fiind aparent de ordinul 1

$$-\frac{dC_{RCl}}{dt} = k_{ap} C_{RCl},$$

sau în forma integrată: $k_{ap} = \frac{1}{t} \ln \frac{C^0_{RCl}}{C_{RCl}}$;

— deoarece în realitate reacţia nu e de ordinul 1, k_{ap} variază cu t şi condiţiile iniţiale, C^0_{RCl} şi $C^0_{Cl^-}$. Menţinînd condiţiile iniţiale constante se determină dependenţa $k_{ap} = f(t)$;

— reprezentînd grafic $k_{ap} = f(t)$ şi extrapolînd la $t = 0$, se obţine k^0_{ap};

— se poate scrie atunci egalitatea:

$$v_0 = k^0_{ap} C^0_{RCl} = \frac{k_1 C^0_{RCl}}{r C^0_{Cl^-} + 1},$$

sau

$$\frac{1}{k^0_{ap}} = \frac{r}{k_1} C^0_{Cl^-} + \frac{1}{k_1};$$

— determinînd k_{ap} pentru diverse $C^0_{Cl^-}$ la C^0_{RCl} constant, se obţine o dependenţă liniară: $\frac{1}{k^0_{ap}} = f(C^0_{Cl^-})$;

— pe baza pantei acestei drepte se obţine r/k_1, iar din ordonata la origine $1/k_1$.

9.39. *Pentru formarea fosgenului conform reacţiei:*

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

a fost propus mecanismul:

(inițiere rupere) $Cl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Cl\cdot$ (1)

(propagare) $\cdot Cl + CO \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} ClC\dot{O}$ (2)

(propagare) $ClC\dot{O} + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + Cl\cdot$ (3)

Să se stabilească ecuația de viteză utilizînd metode aproximării stării staționare. Să se simplifice ecuația obținută pentru cazul în care vitezele reacțiilor (1—2) sînt mult mai mari decît viteza reacției 3. Pentru această situație să se obțină ecuația de viteză pe baza metodei etapei determinante de viteză.

Rezolvare

a) Ecuația de viteză scrisă pentru $COCl_2$ este:

$$\frac{dC_{COCl_2}}{dt} = k_3 \cdot C_{COCl} \cdot C_{Cl_2}.$$

Pentru a elimina din ecuația de viteză concentrația intermediarului se scrie conform metodei aproximării stării staționare:

$$\frac{dC_{COCl}}{dt} = k_2 C_{Cl} C_{CO} - k_{-2} C_{COCl} - k_3 C_{COCl} C_{Cl_2} = 0$$

și de asemenea:

$$\frac{dC_{Cl}}{dt} = 2k_1 C_{Cl_2} - 2k_{-1} C_{Cl}^2 - k_2 C_{Cl} C_{CO} + k_{-2} C_{COCl} + k_3 C_{COCl} C_{Cl_2} = 0.$$

Prin adunarea acestor relații se obține:

$$k_1 C_{Cl_2}^2 - k_{-1} C_{Cl}^2 = 0 \quad \text{și} \quad C_{Cl} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} \cdot c_{l_2}^{1/2}$$

Din prima condiție pentru starea staționară rezultă:

$$C_{COCl} = \frac{k_2 C_{Cl} C_{CO}}{k_{-2} + k_3 C_{Cl_2}},$$

sau înlocuind C_{Cl}: $C_{COCl} = k_2 \dfrac{k_1^{1/2} C_{Cl_2}^{3/2} C_{CO}}{k_{-1}^{1/2}(k_{-2} + k_3 C_{Cl_2})}$.

Atunci ecuația de viteză devine:

$$\frac{dC_{COCl_2}}{dt} = \frac{k_1^{1/2} k_2 k_3 C_{Cl_2}^{3/2} C_{CO}}{k_{-1}^{1/2}(k_{-2} + k_3 C_{Cl_2})}.$$

Dacă viteza reacției 3 este foarte mică, se poate neglija la numitor termenul $k_3 C_{Cl_2}$. Atunci:

$$\frac{dC_{COCl_2}}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot k_3 C_{Cl_2}^{3/2} C_{CO}.$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Utilizînd metoda etapei determinate de viteză se poate scrie:

$$\frac{dC_{COCl_2}}{dt} = k_3 C_{COCl} C_{Cl_2},$$

iar pe baza preechilibrelor (în reacţiile 1 şi 2):

$$(K_c)_1 = \frac{C_{Cl}^2}{C_{Cl_2}} \text{ şi } (K_c)_2 = \frac{C_{COCl}}{C_{Cl} \cdot C_{CO}}.$$

Concentraţia COCl din acestea: $C_{COCl} = (K_c)_1^{1/1} (K_c)_2 C_{Cl_2}^{1/2} C_{CO}$.

Şi înlocuind în ecuaţia vitezei: $\frac{dC_{COCl_2}}{dt} = (K_c)_1^{1/1} (K_c)_2 k_3 C_{Cl_2}^{1/2} C_{CO}$.

Se observă că această relaţie este identică cu cea obţinută prin metoda stării staţionare pentru etapa 3 foarte lentă, deoarece: $(K_c)_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ şi $(K_c)_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$.

Rezultatul este acelaşi deoarece consideraţia că vitezele reacţiilor 1 şi 2 sînt mult mai mari decît viteza de reacţie 3 este identică cu a considera reacţiile 1 şi 2 în echilibru.

9.40. *Un mecanism de reacţie propus pentru procese complexe implicînd reacţii în lanţ este cel cunoscut sub numele mecanismul* Rice-Herzfeld. *Prima etapă este disocierea moleculei* M *în doi radicali cu ruperea unei legături* C — C:

$$M \xrightarrow{k_1} R_1 + R_1' \qquad \textit{(iniţiere)}$$

Radicalul R_1 *conduce la lanţul următor:*

$$R_1 + M \xrightarrow{k_2} R_2 + R_1H \qquad \textit{(propagare)}$$

$$R_2 \xrightarrow{k_3} R_1 + M'$$

Lanţul se întrerupe prin:

$$R_1 + R_1 \xrightarrow{k_4} \textit{Produşi} \qquad \textit{(rupere)}$$

Să se stabilească ecuaţia vitezei de reacţie, constanta globală de viteză şi energia de activare globală.

Rezolvare

Viteza de dispariţie a lui M este:

$$v_M = -\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_M + k_2 C_{R_1} C_M = k_1 C_M \left(1 + \frac{k_2}{k_1} C_{R_1}\right).$$

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd metoda stării staţionare se poate scrie:

$$\frac{dC_{R_1}}{dt} = k_1 C_M - k_2 C_M C_{R_1} + k_3 C_{R_2} - k_4 C_{R_1}^2 = 0,$$

$$\frac{dC_{R_2}}{dt} = k_2 C_M C_{R_1} - k_3 C_{R_2} = 0.$$

Adunînd membru cu membru rezultă: $C_{R_1} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} C_M^{1/2}$.

Înlocuind în ecuaţia vitezei:

$$v_M = -\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_M (1 + k_1^{1/2} k_2 k_4^{-1/2} C_M^{1/2}).$$

Al doilea termen în paranteză este $\gg 1$ deoarece k_1 şi k_4 sînt mici. Atunci:

$$v_M = -\frac{dC_M}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} C_M^{3/2} = k C_M^{3/2}.$$

Deci constanta globală este k, iar ordinul este 3/2. Energia de activare globală, E este:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}},$$

sau considerînd relaţiile:

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right); \; k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right); \; k_4 = A_4 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right),$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A_2 \sqrt{\frac{A_1}{A_4}} \exp\left(-\frac{E_2 + \frac{E_1 - E_4}{2}}{RT}\right).$$

Deci energia de activare globală este:

$$E = E_2 + \frac{E_1 - E_4}{2}.$$

9.41. *Mecanismul* Rice-Herzfeld *poate să se încheie şi prin reacţiile de terminare:*

a) $R_2 + R_2 \xrightarrow{k_4}$ *Produşi* *(rupere)*

b) $R_1 + R_2 \xrightarrow{k_5}$ *Produşi*

Să se stabilească în fiecare caz ecuaţiile de viteză, constantele globale de viteză şi energiile de activare globale.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvare

a) În acest caz ecuațiile stării staționare sînt:

$$\frac{dC_{R_1}}{dt} = k_1 C_M - k_2 C_M C_{R_1} + k_3 C_{R_2} - k_5 C_{R_1}^2 = 0,$$

$$\frac{dC_{R_2}}{dt} = k_2 C_M C_{R_1} - k_3 C_{R_2} - k_5 C_{R_2}^2 = 0.$$

Prin adunare membru cu membru se obține:

$$C_{R_2} = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} C_M^{1/2},$$

și apoi prin înlocuire în ecuația a doua:

$$C_{R_1} = \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_3}{k_2}\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} C_M^{-1/2}.$$

Ecuația de viteză va fi:

$$v_M = -\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_M\left(1 + \frac{k_2}{k_1} C_{R_1}\right) = k_1 C_M(2 + k_1^{-1/2} k_3 k_5^{-1/2} C_M^{-1/2}).$$

Aceasta se poate simplifica analog problemei 9.40:

$$v_M = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} C_M^{1/2} = k C_M^{1/2}.$$

Energia de activare globală va fi: $E = E_2 + \frac{E_1 - E_5}{2}$.

b) Ecuațiile pentru starea staționară sînt:

$$\frac{dC_{R_1}}{dt} = k_1 C_M - k_2 C_{R_1} C_M + k_3 C_{R_2} - k_6 C_{R_1} C_{R_2} = 0,$$

$$\frac{dC_{R_2}}{dt} = k_2 C_{R_1} C_M - k_3 C_{R_2} - k_6 C_{R_1} C_{R_2} = 0.$$

Prin adunare membru cu membru se obține: $C_{R_2} = \frac{k_1 C_M}{2k_6 C_{R_1}}$

și apoi din ultima ecuație: $2k_2 C_{R_1}^2 - k_1 C_{R_1} - k_3 \frac{k_1}{k_6} = 0.$

Termenul $k_1 C_{R_1}$ este foarte mic și neglijîndu-l se poate scrie:

$$C_{R_1} = \left(\frac{k_1 k_3}{2k_2 k_6}\right)^{1/2}.$$

Ecuația vitezei va fi:

$$v_M = -\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_M\left(1 + \frac{k_2}{k_1} C_{R_1}\right) = k_1 C_M\left[1 + \left(\frac{k_2 k_3}{2k_1 k_6}\right)^{1/2}\right]:$$

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd din nou ultimul termen din paranteză $\gg 1$ se obţine:

$$v_M = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_6}}\, C_M = kC_M.$$

Energia de activare rezultă: $E = \dfrac{E_1 + E_2 + E_3 - E_6}{2}$.

9.42. *Pentru reacţia de descompunere termică a ozonului în prezenţa clorului, s-a propus următorul mecanism:*

(1) *(iniţiere)* $\quad Cl_2 + O_3 \xrightarrow{k_1} ClO^{\cdot} + ClO_2$

(2) (3) *(propagare)*

$$ClO_2 + O_3 \xrightarrow{k_2} ClO_3^{\cdot} + O_2$$

$$ClO_3^{\cdot} + O_3 \xrightarrow{k_3} ClO_2 + 2O_2$$

(4) *(rupere)* $\quad ClO_3^{\cdot} + ClO_3^{\cdot} \xrightarrow{k_4} Cl_2 + 3O_2$

Să se arate că viteza sa de transformare este dată de ecuaţia:

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = kC_{O_3}^{1/2} C_{Cl_2}^{1/2}.$$

Rezolvare

Viteza de dispariţie a ozonului ţinînd seamă că participă la reacţiile 1 şi 3 este:

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_1 C_{Cl_2} C_{O_3} + k_2 C_{ClO_2} \cdot C_{O_3} + k_3 C_{ClO_3} \cdot C_{O_3}.$$

Pentru a obţine o expresie funcţie de concentraţiile de O_3 şi Cl_2 se foloseşte metoda stării staţionare pentru ClO_2 şi $ClO^{\cdot}$ care contribuie la propagarea reacţiilor în lanţ:

$$\frac{dC_{ClO_2}}{dt} = k_1 C_{Cl_2} \cdot C_{O_3} - k_2 C_{ClO_2} \cdot C_{O_3} + k_3 C_{ClO_3^{\cdot}} \cdot C_{O_3} = 0,$$

$$\frac{dC_{ClO_3^{\cdot}}}{dt} = k_2 C_{ClO_2} \cdot C_{O_3} - k_3 C_{ClO_3^{\cdot}} \cdot C_{O_3} - k_4 C_{ClO_3^{\cdot}}^2 = 0.$$

Prin însumarea acestor două ecuaţii se obţine:

$$k_1 C_{Cl_2} \cdot C_{O_3} = k_4 C_{ClO_3^{\cdot}}^2;$$

sau $C_{ClO_3^{\cdot}} = \left(\dfrac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} C_{Cl_2}^{1/2} C_{O_3}^{1/2}$.

Înlocuind valoarea $C_{ClO_3^{\cdot}}$ în expresia $\dfrac{dC_{ClO_3^{\cdot}}}{dt} = 0$ rezultă:

$$C_{ClO_2} = \frac{k_2}{k_3} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot C_{Cl_2}^{1/2} \cdot C_{O_3} + \frac{k_1}{k_3} C_{Cl_2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În final folosind expresia calculată pentru $C_{ClO_3^-}$ și C_{ClO_2} se obține expresia vitezei de transformare a ozonului:

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = 2k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} C_{Cl_2}^{1/2} \cdot C_{O_3}^{3/2} = 2k_1 C_{Cl_2} C_{O_3}.$$

În cazul cînd lanțul reacțiilor este mare, reacția 1 devine mai puțin importantă pentru viteza cu care dispare ozonul și în acest caz ecuația obținută ia forma:

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = 2k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} \cdot C_{Cl_2}^{1/2} \cdot C_{O_3}^{3/2} = kC_{O_3}^{3/2} C_{Cl_2}^{1/2}.$$

9.43. *Reacția de oxidare a numeroși compuși organici, de forma* RH *cu amestecul* $FeSO_4 - H_2O_2$ *este o reacție indusă, cu mecanismul în lanț, de tipul:*

(1) *(inițiere)* $H_2O_2 + Fe^{2+} \xrightarrow{k_1} \cdot OH + Fe^{3} + OH^-$

(2) *(rupere)* $\cdot OH + Fe^{2+} \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + {}^{-}OH^-$

(3) *(propagare)* $\cdot OH + RH \xrightarrow{k_3} \cdot R + H_2O$

(4) $\cdot R + H_2O_2 \xrightarrow{k_4} \cdot OH + ROH$

Fe^{2+} *induce, datorită formării radicalului* $\cdot OH$, *oxidarea compușilor organici care altfel nu ar fi oxidați, numai de* H_2O_2.

Să se obțină o ecuație cinetică integrată pe baza căreia să se poată calcula raportul $r = \frac{k_2}{k_3}$.

Rezolvare

Sistemul se consideră determinat dacă se cunosc concentrațiile inițiale, iar pentru doi componenți, concentrațiile la un moment dat, deoarece conform ecuațiilor date se poate scrie:

$$C_{Fe^{3+}} = C^0_{Fe^{3+}} - C_{Fe^{2+}},$$

$$C_{RH} = C^0_{RH} - C_{ROH},$$

$$C_{H_2O_2} = C^0_{H_2O_2} - \left(C_{ROH} + \frac{C_{Fe^{3+}}}{2}\right).$$

Dacă se aplică metoda stării staționare pentru $C_{OH\cdot}$ și $C_{R\cdot}$ rezultă:

$$\frac{dC_{OH\cdot}}{dt} = k_1 C_{H_2O_2} C_{Fe^{2+}} - k_2 C_{OH\cdot} C_{Fe^{2+}} - k_3 C_{OH\cdot} C_{RH} + k_4 C_{H_2O_2} C_{R\cdot} = 0,$$

$$\frac{dC_{R\cdot}}{dt} = k_3 \cdot C_{OH\cdot} C_{RH} - k_4 C_{H_2O_2} C_{R\cdot} = 0.$$

Prin însumarea acestor două relații se obține:

$$C_{OH\cdot} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_{H_2O_2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci vitezele de transformare sînt:

$$-\frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} = k_1 C_{Fe^{3+}} \cdot C_{H_2O_2} + k_2 C_{Fe^{3+}} \cdot C_{OH^\cdot} = 2k_1' C_{Fe^{3+}} \cdot C_{H_2O_2}$$

$$-\frac{dC_{RH}}{dt} = k_3 C_{RH} \cdot C_{OH} = \frac{k_1 k_3}{k_2} \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{RH}.$$

Prin împărțire membru cu membru, rezultă:

$$\frac{dC_{Fe^{3+}}}{dC_{RH}} = 2r \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{RH}},$$

de unde prin integrare se obține relația cerută:

$$\ln \frac{C^0_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{3+}}} = 2r \ln \frac{C^0_{RH}}{C_{RH}}.$$

9.44. *Reacția catalizată omogen (cataliza acidă) de mutarotație a glucozei se poate scrie:*

$$Glucoza\ \alpha \rightleftharpoons Glucoza\ \beta$$

Mecanismul acestei reacții catalizată acid este:

$$Glucoza\ \alpha + AH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X + A^-$$

$$X + A^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Glucoza\ \beta + AH.$$

Să se obțină ecuația de viteză integrată

Rezolvare

Ecuația de viteză pentru glucoză β este:

$$\frac{dC_\beta}{dt} = k_2 C_X C_{A^-} - k_{-2} \cdot C_\beta \cdot C_{AH}.$$

Aplicînd metoda stării staționare, se poate scrie pentru concentrația lui X (respectiv C_X):

$$\frac{dC_X}{dt} = k_1 C_\alpha \cdot C_{AH} - k_{-1} C_X \cdot C_{A^-} - k_2 C_X \cdot C_{A^-} + k_{-2} C_\beta \cdot C_{AH} = 0.$$

Rezultă:

$$C_X = \frac{k_1 C_\alpha + k_{-2} C_\beta}{(k_{-1} + k_2) C_{A^-}} C_H.$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind în ecuația de viteză:

$$\frac{dC_\beta}{dt} = \frac{k_1k_2 \cdot C_\alpha - k_{-1}k_{-2}C_\beta}{k_{-1} + k_2} C_{AH}.$$

Dacă etapa 2 din mecanism este lentă, atunci $k_2 \ll k_{-1}$:

$$\frac{dC_\beta}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} C_\alpha \cdot C_{AH} - k_{-2}C_\beta \cdot C_{AH}.$$

Notînd:

$$k' = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \cdot C_{AH} \text{ și } k'' = k_{-2}C_{AH},$$

se obține:

$$\frac{dC_\beta}{dt} = k'C_\alpha - k''C_\beta.$$

S-a obținut o expresie cinetică similară celei de la reacții opuse de ordinul 1 (vezi problema 9.18), iar ecuația cinetică integrată corespunzătoare este:

$$(k' + k'')t = \ln \frac{(C_\beta)_e}{(C_\beta)_e - (C_\beta)},$$

sau

$$\left(\frac{k_1k_2}{k_{-1}} + k_{-2}\right) \cdot C_{AH} \cdot t = \ln \frac{(C_\beta)_e}{(C_\beta)_e - (C_\beta)}.$$

Se poate introduce și constanta de echilibru K_C.

$$K_C = \frac{(C_\beta)_e}{(C_\alpha)_e} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}}$$

și expresia cinetică devine: $(K_C + 1)\, k_{-2}C_{AH} \cdot t = \ln \frac{(C_\beta)_e}{(C_\beta)_e - (C_\beta)}$.

9.45. *Reacția de mutarotație a glucozei în apă este catalizată acid prin* H_3O^+ *și* CH_3COOH *și bazic prin* CH_3COO^-. *Constanta de viteză globală este dată de expresia:*

$$k = k_{H_2O} + k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+} + k_AC_A + k_BC_B.$$

În care indicii A *și* B *se referă la acidul acetic respectiv ionul acetat.*

Scanned with OKEN Scanner

Reacția este de ordinul 1. Valorile constantei de viteză determinată la 18°C *în mediu de* $HClO_4$ *și respectiv de* $CH_3COOH + CH_3COONa$ *sînt date în tabelul* 9.16.

Tabelul 9.16

Nr. crt.	C_{HClO_4}, mol·l^{-1}	$k \cdot 10^3$ min^{-1}	*Nr. crt.*	C_{CH_3COOH}, mol·l^{-1}	C_{CH_3COONa}, mol·l^{-1}	$k \cdot 10^3$ min^{-1}
1	0,001	12,48	1	0,02	0,02	13,58
2	0,0048	13,86	2	0,105	0,02	14,05
3	0,0099	15,36	3	0,199	0,02	14,55
4	0,0192	18,48	4	0,025	0,025	13,86
5	0,03	21,58	5	0,05	0,05	15,73
6	0,04	25,93	6	0,075	0,075	16,99
			7	0,1	0,1	18,93
			8	0,124	0,125	20,52
			9	0,198	0,2	25,24

Constanta de disociere a acidului acetic este $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol·l^{-1}. *Să se determine valorile constantelor* k_{H_2O}, $k_{H_3O^+}$, k_A *și* k_B.

Rezolvare

În cazul determinărilor efectuate în $HClO_4$ (un acid tare) relația constantei globale se reduce la:

$$k = k_{H_2O} + k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+},$$

deoarece efectul catalitic al bazei poate fi neglijat. Reprezentînd grafic k funcție de C_{HClO_4} (fig. 9.7) se obțin k_{H_2O} și $k_{H_3O^+}$ din ordonata la origine și panta dreptei obținute. Rezultă: $k_{H_2O} = 0{,}0122$ min^{-1}, $k_{H_3O^+} = 0{,}0334$ min^{-1}·mol^{-1}·l.

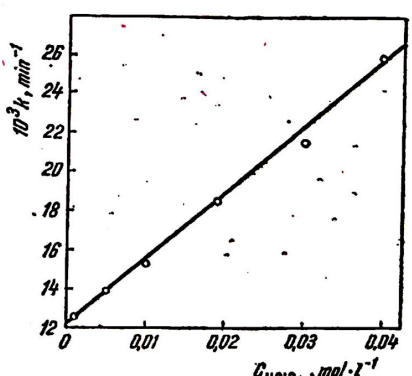


Fig. 9.7.

Constanta k_A se poate determina similar pe baza valorilor experimentale (1—3) în care s-a modificat C_{CH_3COOH} menținînd constantă C_{CH_3COONa}. Ecuația constantei se reduce în acest caz la:

$$k = k_{H_2O} + k_A C_A,$$

deoarece termenul $k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}$ în aceste condiții este neglijabil. Astfel:

$$C_{H_3O^+} \approx K_a \cdot \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}$$

Scanned with OKEN Scanner

și pentru determinările experimentale (3):

$$C_{H_3O^+} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}199}{0{,}02} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Termenul $k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+} \cdot 10^3 = 0{,}0069\ \text{min}^{-1} \ll 14{,}55\ \text{min}^{-1}$.

Reprezentînd grafic k funcție de C_{CH_3COOH} (fig. 9.8) se obține o dreaptă din panta căreia rezultă

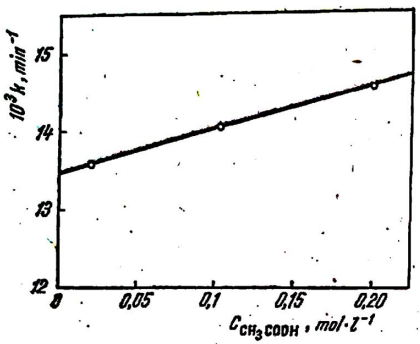


Fig. 9.8.

$$k_A = 0{,}0053\ \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}.$$

În cazul determinărilor în care $C_{CH_3COOH} = C_{CO,COONa}$ relația constantei devine:

$$k = k_{H_2O} + (k_A + k_B) C_B,$$

deoarece din aceleași motive termenul $k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}$ este neglijabil.

Din reprezentarea grafică a constantei k funcție de C_B (fig. 9.9) se obține $k_A + k_B = 0{,}066$ $\text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$.

Rezultă $k_B = 0{,}0608\ \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$.

Observație. Valori mai precise ale constantelor de viteză pot fi obținute utilizînd metoda regresiei liniare (v. cap. 10).

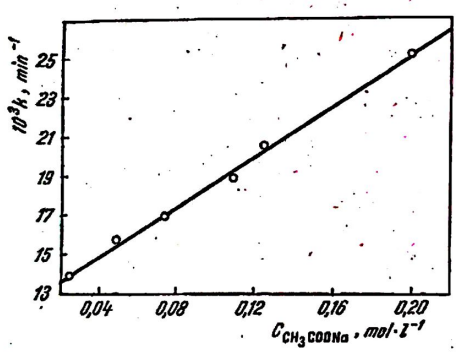


Fig. 9.9.

9.46. *Studiul cinetic al reacției de descompunere a amoniacului pe suprafața wolframului, la temperaturi ridicate, a condus la rezultatele prezentate în tabelul* 9.17.

$P^0_{NH_3}$ este presiunea inițială a amoniacului și $t_{0,25}$, $t_{1/2}$ timpii de fracționare corespunzători. Folosind aceste date să se scrie ecuația cinetică și să se determine ordinul acestei reacții catalizate heterogen.

Tabelul 9.17

$P^0_{NH_3}$, mm Hg	$t_{1/4}$, s	$t_{1/2}$, s
50	103	265
100	222	472,5
200	416,5	—

Rezolvare

Presupunînd că reacția are loc pe suprafața catalizatorului solid, între m molecule de substanță adsorbite și că produșii de reacție se desorb imediat, conform schemei:

$$A \overset{K}{\rightleftharpoons} mB\,(ads)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$m\,B(ads) \xrightarrow{k_2} Produşi$$

Viteza de reacţie este dată de ecuaţia: $v = k_2\theta^m$, în care θ este fracţiunea de suprafaţă ocupată de moleculele adsorbite (gradul de acoperire).

În cazul în care numai o moleculă adsorbită participă la reacţie ($m = 1$) relaţia vitezei devine: $v = k_2\theta$.

Considerînd echilibrul în prima etapă pe baza *izotermei de adsorbţie* L a n g m u i r se poate scrie (pentru $m = 1$):

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)\,P_A} \quad \text{sau} \quad \theta = \frac{KP_A}{1+KP_A},$$

în care P_A este presiunea parţială a reactantului, iar K — constanta de echilibru de adsorbţie.

Atunci viteza de reacţie este: $v = \dfrac{k_2KP_A}{1+KP_A}$.

Pentru grade de acoperire mici $\theta \ll 1$ sau presiune parţială scăzută:

$$KP_A \ll 1 \text{ şi } v = k_2KP_A = k'P_A.$$

La presiuni mari sau acoperiri mari:

$$1 \ll KP_A \quad \text{şi} \quad v = k_2 = constant.$$

Ţinînd cont că ultimele două ecuaţii scrise reprezintă cazurile extreme, rezultă că pentru cazul general al reacţiei de descompunere a amoniacului catalizate heterogen se poate scrie:

$$v = kP^n_{NH_3} \text{ în care } n = 0 \div 1.$$

Ordinul de reacţie este dat de relaţia timpilor de fracţionare:

$$\frac{(t_{1/\tau})_1}{(t_{1/\tau})_2} = \left[\frac{(P^0_{NH_3})_2}{(P^0_{NH_3})_1}\right]^{n-1},$$

sau, $n = 1 + \dfrac{\lg \dfrac{(t_{1/\tau})_1}{(t_{1/\tau})_2}}{\lg \dfrac{(P^0_{NH_3})_2}{(P^0_{NH_3})_1}}$.

în care $(t_{1/\tau})_1$ şi $(t_{1/\tau})_2$ reprezintă timpii de fracţionare corespunzători la două presiuni iniţiale.

Rezultatele calculelor prezentate în tabelul 9.18 arată că în condiţiile date, reacţia este practic de ordinul zero.

Tabelul 9.18

$P^0_{NH_3}$	Valoarea n calculată cu:	
	$t_{1/4}$	$t_{1/2}$
50	0,11	0,17
100	0,09	—
200		

Scanned with OKEN Scanner

9.47. *Măsurătorile de viteză de dizolvare a* $CaSO_4$ *(alabastru) în apă la* 25°C *în condițiile: volumul soluției* $v = 4\,500$ ml, *suprafața probei* $S = 14{,}8$ cm^2 *și viteza de curgere a apei de* $6\ m \cdot s^{-1}$, *au arătat următoarea dependență a concentrației soluției* C, *de timpul* t:

t, h	0,50	0,75	1,00	1,25
C, g $CaSO_4$/100 ml *soluție*	0,024	0,0370	0,0482	0,0596

În condițiile de $v = 1\,000$ ml, $S = 31{,}55$ cm^2 *și viteza de curgere a apei* $9{,}3\ m \cdot s^{-1}$ *se obțin datele:*

t, h	0	0,083	0,167	0,33
C	0,0540	0,0960	0,1264	0,1629

Concentrația de saturație este $C_s = 0{,}2094$ g $CaSO_4$/100 ml *soluție.*

a) Să se obțină ecuația cinetică a vitezei de dizolvare a solidului.

b) Considerînd coeficientul de difuzie al $CaSO_4$, D, *constant să se calculeze raportul grosimilor stratului limită de difuzie în cele două situații.*

Rezolvare

Se admite că în condițiile date, concentrația soluției este uniformă *(C)*, cu excepția unui strat limită din vecinătatea solidului. În acest strat limită se consideră o variație liniară a concentrației de la valoarea C_s, la suprafața solidului la o valoare C, la distanța, d, de suprafață.

a) Considerînd o lege cinetică de ordinul 1

$$\frac{dc}{dt} = kS(C_s - C),$$

în care k este constanta de viteză a reacției de dizolvare, prin integrare se obține:

$$k = \frac{1}{S \cdot t} \lg \frac{C_s - C^0}{C_s - C},$$

în care C^0 este concentrația la timpul $t = 0$.

Prin înlocuirea ambelor serii de date experimentale și considerînd $C^0 = 0$ se obține o valoare aproximativ constantă pentru k. Aceasta arată că *procesul urmează legea cinetică considerată.*

t, h	0,50	0,75	1,00	1,25
$10^2\ k_1$, $h^{-1} \cdot cm^{-2}$	1,747	1,752	1,868	1,811

t, h	0,083	0,167	0,33
$10^2\ k_2$	12,04	11,91	11,59

Deci: $k_1 = 1{,}77 \cdot 10^{-2}\ h^{-1} \cdot cm^{-1}$; $k_2 = 11{,}85 \cdot 10^{-2}\ h^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

b) Considerînd că procesul de dizolvare este determinat de etapa de difuzie în soluție, se poate aplica *legea I a lui* Fick:

$$\frac{dn}{dt} = -DS\frac{\partial C}{\partial x},$$

în care: $\frac{dn}{dt}$ este fluxul de cantitate de substanță pe unitate de timp (mol h^{-1});

$\frac{\partial C}{\partial x}$ — gradientul concentrației.

În stratul limită de difuzie: $-\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_s - C}{d}$.

Deci $\frac{dn}{dt} = \frac{DS}{d}(C_s - C)$; $\frac{n}{v} = C$; $\frac{dC}{dt} = -\frac{DS}{vd}(C_s - C)$.

Rezultă $k = \frac{D}{vd}$.

Pentru cele 2 serii de date, obținute la aceeași temperatură și în condiții diferite de volum al soluției, *viteza de curgere a solventului*, dacă D este considerat constant va fi dată de relația:

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{v_1 k_1}{v_2 k_2} = 0{,}672.$$

Dacă viteza de curgere a apei este mărită de la 6 la 9,3 $m \cdot s^{-1}$, grosimea stratului limită scade la 67% din valoarea inițială.

9.48. *Fie reacția:* $A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R + S$ *pentru care* $k_1 = 7\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$, iar $k_{-1} = 3\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$.

Reacția are loc într-un reactor cu amestecare perfectă, în regim staționar având volumul $V_r = 120$ l. *În reactor se introduce în raport* 1 : 1 *două fluxuri de alimentare, unul conținînd reactantul* A *cu concentrația* 2,8 $mol \cdot l^{-1}$, *celălalt reactant* B *cu concentrație* 1,6 $mol \cdot l^{-1}$. *Se urmărește gradul de conversie de* 75% *în componentul limitativ. Să se determine debitul fiecărui flux. Se consideră densitatea constantă* (ρ_{am} = *constant*).

Rezolvare

Ecuația generală de bilanț pentru reactorul cu amestecare perfectă este (pentru volum constant):

$$\frac{dC_i}{dt} = \dot{n}_i^0 - \dot{n}_i + V_r \nu_i v,$$

în care: $\dot{n}_i^0$ este numărul de moli de component i care intră în reactor în unitate de timp; $\dot{n}_i$ numărul de moli de component i care ies din reactor, iar V_r volumul constant al reactorului.

Scanned with OKEN Scanner

În regim staționar $\left(\frac{dC_i}{dt} = 0\right)$, ecuația generală de bilanț devine:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_i^0 + V_r \nu_i v.$$

Introducînd debitul volumetric la ieșire q, se poate scrie

$$\dot{n}_i^0 = qC_i^0 \quad \text{și} \quad \dot{n}_i = q \cdot C_i$$

în care: C_i^0 este concentrația substanței i la intrarea în reactor;
C_i — aceeași la ieșirea din reactor.

Înlocuind în ecuația de bilanț se obține:

$$(C_i - C_i^0)\, q = V_r \nu_i v.$$

Se definește timpul mediu, de staționare în reactor:

$$\tau = \frac{V_r}{q} = \frac{C_i - C_i^0}{\nu_i v}.$$

Dacă se introduce gradul de conversie η:

$$\eta = \frac{C_i - C_i^0}{\nu_i C_i^0},$$

în care, C_i^0 este concentrația inițială a componentului limitativ (introdus în concentrația cea mai mică), rezultă:

$$\tau = \frac{V_r}{q} = C_i^0 \frac{\eta}{v}.$$

Din datele problemei rezultă inițial:

$$C_A^0 = \frac{2{,}8}{2} = 1{,}4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1},\ C_B^0 = \frac{1{,}6}{2} = 0{,}8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1};\ C_R^0 = C_S^0 = 0.$$

B este componentul limitativ.
La ieșire din reactor:

$$C_A = C_A^0 - \eta C_B^0 = 1{,}4 - 0{,}75 \cdot 0{,}8 = 0{,}8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1},$$

$$C_B = C_B^0 - \eta \cdot C_B^0 = 0{,}8 - 0{,}75 \cdot 0{,}8 = 0{,}2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1},$$

$$C_R = C_S = \eta \cdot C_B^0 = 0{,}75 \cdot 0{,}8 = 0{,}6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1},$$

$$(\nu_A = \nu_B = -1 \text{ și } \nu_R = \nu_S = 1).$$

Viteza de reacție (considerînd ordin 2):

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_R C_S = 7 \cdot 0{,}8 \cdot 0{,}2 -$$

$$- 3 \cdot 0{,}6 \cdot 0{,}6 = 0{,}04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ecuația pentru timpul mediu de staționare în reactor rezultă:

$$q = \frac{V_r \cdot v}{\eta \cdot C_B^0} = \frac{120 \cdot 0{,}04}{0{,}75 \cdot 0{,}8} = 8\,l \cdot min^{-1}.$$

Debitele celor două fluxuri sînt:

$$q_1^0 = q_2^0 = \frac{1}{2} q = 4\,l \cdot min^{-1}.$$

Observație. Menționăm că în literatură se mai întîlnește gradul de conversie (η'), definit prin raportare la suma concentrațiilor inițiale:

$$\eta' = \frac{C_i - C_i^0}{\nu_i C^0}.$$

în care: $C^0 = \Sigma C_i^0$. Atunci $\eta' = x/C^0$.

PROBLEME PROPUSE

1. Să se obțină expresia constantei de viteză a unei reacții de ordin 1, unilaterală, cu steoechiometria A → Produși, în forma:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_A^0 - x_1}{C_A^0 - x_2}.$$

Să se exprime concentrația inițială C_A^0 în funcție de conversie, dacă măsurătorile cinetice se fac la intervale de timp egale: $t_2 - t_1 = t_3 - t_2$. Obțineți expresia constantei de viteză în aceste condiții, demonstrînd că aceasta poate fi calculată pe baza conversiei fără a fi necesară concentrația inițială.

2. Se consideră o reacție de tipul A → produși, care este de ordinul 1/2 față de A. Să se arate cum se poate calcula grafic constanta de viteză de reacție. Dar pentru o reacție de ordinul n față de A?

3. La temperaturi ridicate, etilamina se descompune ireversibil în etilenă și amoniac.

$$C_2H_5NH_2(g) \rightarrow C_2H_4(g) + NH_3(g)$$

Să se determine constanta de viteză și ordinul de reacție dacă se știe că reacția are loc într-un sistem închis și că inițial se află numai etilamină cu o presiune de 55 mm Hg. Variația presiunii cu timpul, la temperatura de 500°C este următoarea:

t, min	1	2	4	8	10	20	30	40
ΔP, mm Hg	5	9	17	29	34	47	52	53,4

4. Clorura de diazobenzen se descompune în soluție apoasă conform ecuației:

$$C_6H_5 - N = N - Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$$

reacția poate fi urmărită prin măsurarea volumului de azot degajat.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatele obținute la 20°C și presiune constantă sînt:

t, min	116	192	355	481	1282	1429	∞
v, cm³	19,4	32,4	52,3	67,4	102,8	108,6	120

Să se determine constanta de viteză și ordinul de reacție.

5. În cazul transformării alotropice $A_\alpha \rightarrow A_\beta$ s-au făcut următoarele măsurători:

t, min	0	5	10	20	30	45
C_β, %	20	34	47	65	77	86

Să se determine constanta de viteză și ordinul de reacție.

6. Să se calculeze constanta de viteză și ordinul de reacție pentru procesul:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa$$

dacă concentrația inițială de NaOH este 0,01 mol·l^{-1}, iar de ester, de 0,05 mol·l^{-1}. Variația conversiei x în timp este următoarea:

t, s	0	178	273	531	866	1510	1918
10^3x, mol·l^{-1}	0	0,88	1,16	1,88	2,56	3,35	3,77

7. Să se determine ordinul reacției dintre hidrogen și deuteriu

$$H_2(g) + D_2(g) = 2HD(g)$$

dacă se dispune de datele experimentale din tabelul 9.19.

8. Să se calculeze raportul

$$\frac{t_{3/4} - t_{1/2}}{t_{1/2}},$$

pentru reacțiile de ordinul 0, 1, 2, 3 pentru cazul cînd $C_A^0 = C_B^0 = C_C^0$.

Tabelul 9.19

T, °K	P^0, mm Hg	$t_{1/2}$, s
1008	4,0	196
	8,0	135
946	4,5	1330
	8,0	1038
	32	546

9. Să se calculeze k_1, k_{-1} și constanta de echilibru K_C, la 370°C pentru reacția:

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

care are loc în fază gazoasă, știind că la echilibru s-a descompus 20% din acidul inițial și că în 240 min se descompune 10%. Concentrația inițială de HI este de 0,05 mol·l^{-1}.

10. Ecuația cinetică a unei reacții autocatalitice este:

$$v = dx/dt = kx(C_A^0 - x).$$

Să se obțină funcția viteză de reacție-timp. Să se arate că funcția prezintă un maxim la $x = C_A^0/2$. Să se reprezinte grafic funcțiile $x(t)$ și $v(t)$.

Scanned with OKEN Scanner

11. Într-o reacție reversibilă de tipul $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ s-au obținut următoarele date:

t, s	180	300	420	1440	∞
x, mol·l^{-1}	0,2	0,33	0,43	1,05	1,58(= x_e)

Concetrațiile inițiale sînt $C_A^0 = 1{,}89$ mol·l^{-1} și $C_B^0 = 0$.
Să se calculeze valorile constantelor de viteză k_1 și k_{-1}.

12. La reacția de preparare a dinitrobenzenului, s-a observat că plecînd de la trei moli de acid azotic și un mol de nitrobenzen, după 20 minute, concentrația de nitrobenzen se reduce la jumătate. În acel moment proporția între izomerii *orto*, *meta* și *para* este de 6,4: 93,5: 0,1. Știind că reacția de nitrare este de ordinul 2, să se determine constantele de viteză ale celor trei reacții paralele.

13. O substanță optic activă își schimbă activitatea optică în timp datorită mutarotației conform cu datele:

t, min	0	180	300	420	1440	∞
α, °	189	169	156	146	84,5	31,3

Să se arate că datele cinetice corespund unei reacții opuse de ordin 1 ($A \rightleftharpoons B$).

14. Reacția de esterificare a alcoolului etilic cu acid formic este în cazul unui exces de alcool și apă, o reacție opusă de ordin 1. La 25°C, constanta de echilibru $K_c = 1{,}6$. S-au obținut datele conversie-timp:

t, min	0	50	70	100	130	160	190	300	∞
10^2x, mol·l^{-1}	0	3,12	4,22	5,77	7,12	8,42	9,54	12,63	19,23

Să se calculeze:

a) valorile medii k_1 și k_{-1};

b) concentrația inițială de acid formic ;

c) timpul necesar esterificării a 10% din acidul formic inițial.

15. Se consideră sistemul de reacție:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Să se arate că în cazul $k_1 \gg k_2$ viteza de formare a lui C este determinată de k_2, iar dacă $k_2 \gg k_1$, aceasta este determinată de k_1 (*reacția mai lentă este determinantă de viteză*).

16. Constanta de echilibru a reacției de esterificare:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

are valoarea 4. Dacă se utilizează în exces alcool și apă (soluție apoasă 50%) să se calculeze $k_1C_B^0$ știind că la $t = 150$ min a reacționat un sfert din cantitatea inițială de acid (vezi problema 9.20).

Scanned with OKEN Scanner

17. Două reacții consecutive de ordinul 1

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

au constantele de viteză $k_1 = 0{,}2\ min^{-1}$ și $k_2 = 0{,}1\ min^{-1}$.
Să se obțină t_{max} și concentrația maximă a lui B dacă inițial $C_A^0 = 2\ mol \cdot l^{-1}$ iar $C_B^0 = C_C^0 = 0$.

18. În cazul reacțiilor consecutive de ordinul 1

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

să se arate că pentru $k_1 \gg k_2$ viteza de formare a compusului C este determinată de valoarea lui k_2, iar pentru $k_2 \gg k_1$ de valoarea lui k_1, deci etapa cea mai lentă este etapa determinantă de viteză.

19. În cazul reacției de descompunere a acidului iodhidric în fază gazoasă, s-au determinat: $k_{536K} = 3{,}517 \cdot 10^{-7} \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ și $k_{781K} = 3{,}954 \cdot 10^{-2}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Să se calculeze energia de activare a procesului.

20. Energia de activare a unei reacții monomoleculare de ordinul 1 este $E = 25\,000\ cal \cdot mol^{-1}$. La ce temperaturi timpul de înjumătățire va fi 1 min și respectiv 10 zile, dacă factorul preexponențial este $A = 2 \cdot 10^{13} s^{-1}$?

21. Să se calculeze de cîte ori se mărește constanta de viteză la ridicarea temperaturii de la 20 la 30°C dacă energia de activare este $E = 30\,000$ $cal \cdot mol^{-1}$. Ce mărire se obține pentru o ridicare a temperaturii de la 20 la 120°C? Se consideră factorul preexponențial independent de temperatură.

22. Pentru reacția:

$$(CH_3)_2C = CH_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_3COH(aq)$$

s-au determinat experimental valorile: $\Delta H^{\neq} = 17{,}27 \pm 0{,}12$ kcal și $\Delta S^{\neq} = -31{,}2 \pm 0{,}4\ cal \cdot K^{-1}$, iar pentru reacția inversă: $(\Delta H^{\neq})' = 33{,}0 \pm 0{,}7$ kcal și $(\Delta S^{\neq})' = 15{,}7 \pm 2\ cal \cdot K^{-1}$, în care $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ reprezintă entalpia și entropia de activare.
Să se determine relația de dependență a constantei de echilibru a reacției date de temperatură.

23. Pentru reacția:

$$4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$$

se cunoaște dependența constantei de viteză de temperatură:

$$\lg k = \frac{-18\,963}{T} + 2 \lg T + 12{,}130.$$

Să se obțină:

a) o relație de dependență între energia de activare și temperatură;
b) valoarea energiei de activare la 800 K.

Scanned with OKEN Scanner

24. Pentru reacția între hidrogen atomic și acetilenă s-a determinat experimental constanta de viteză la 4,3°C: $2{,}19 \cdot 10^{-14}$ și la 99°C: $4{,}74 \cdot 10^{-14}$ $cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$. Considerînd că diametrul de ciocnire este egal cu 2,72 Å, să se calculeze valoarea factorului steric din expresia constantei de viteză.

25. Utilizînd metoda stării staționare, să se stabilească pentru sistemul complex:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB, \quad AB \xrightarrow{k_2} C$$

o relație de calcul pentru C_{AB}.

26. Reacția: $2A + B \rightleftharpoons A_2B$
a fost studiată cinetic găsindu-se ecuația de viteză:

$$v_{A_2B} = \frac{0{,}7C_A^2C_B}{1 + 2C_A}.$$

Să se stabilească mecanismul de reacție dacă intermediarul constă dintr-o asociație de molecule reactante și nu se produce o reacție în lanț. Se va utiliza metoda stării staționare.

27. Pentru reacția de descompunere a N_2O_5, s-a propus următorul mecanism:

$$(1)\ N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$$
$$(2)\ NO_3 + (NO_2) \rightarrow NO + O_2 + (NO_2)$$
$$(3)\ NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$$
$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

Aplicînd principiul stării staționare pentru NO_3 și NO să se stabilească ecuația vitezei de transformare, $v_{N_2O_5}$.

28. Bodenstein și Lind (1906) au studiat cinetica reacției:

$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, găsind ecuația de viteză

$$v_{HBr} = \frac{kC_{H_2}C_{Br_2}^{1/2}}{1 + k'C_{HBr}/C_{Br_2}},$$

în care k și k' sînt două constante.
Obțineți această expresie pe baza mecanismului:

(inițiere, rupere)	$Br_2 \rightleftharpoons 2Br$
(propagare)	$Br + H_2 \rightleftarrows HBr + H$
(propagare)	$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$

29. În problema **9.43** este dat un exemplu de reacție indusă, cu mecanism în lanț. Considerînd că formarea ROH are loc prin reacția:

$$R + OH \xrightarrow{k_3} ROH$$

să se obțină și în acest caz o ecuație cinetică integrată, pe bază căreia să se poată calcula raportul $r = \frac{k_2}{k_3}$.

Scanned with OKEN Scanner

10

METODE DE CALCUL NUMERIC PROGRAMATE PENTRU CALCULATOR, UTILIZATE ÎN REZOLVAREA UNOR PROBLEME DE CHIMIE FIZICĂ

10.1. Rezolvarea unor probleme care conduc la ecuaţii neliniare

O serie de *probleme de Chimie fizică* conduc în final la obţinerea unor ecuaţii neliniare. În rezolvarea acestor ecuaţii există două etape: *separarea rădăcinilor şi determinarea aproximativă a acestora.* În cele ce urmează ne vom referi la determinarea rădăcinilor considerînd că separarea acestora s-a realizat, de exemplu, utilizînd metoda *şirului lui* Rolle.

Determinarea rădăcinilor unei ecuaţii neliniare se poate face utilizînd două metode de calcul numeric, *programate pentru calculatorul digital*:

— *metoda încadrării rădăcinii*;

— *metoda* Newton-Raphson.

10.1.1. Metoda încadrării rădăcinii

În cazul multor probleme de echilibru chimic se ajunge într-o anumită etapă la ecuaţii implicite, de forma:

$$f(\xi_e) = K_a, \tag{10.1}$$

din care cunoscînd valoarea constantei de echilibru K_a, trebuie determinată avansarea reacţiei la echilibru, ξ_e.

Metoda încadrării rădăcinii se bazează pe proprietatea unei funcţii $y = F(x)$, de a se schimba de semn la trecerea unei rădăcini. Ecuaţia (10.1) poate fi pusă în această formă:

$$y = f(\xi_e) - K_a. \tag{10.2}$$

Se alege o valoare iniţială pentru ξ_e, care poate fi zero. În unele cazuri este necesară o valoare mică, diferită de zero, ca primă aproximaţie, deoarece zero poate fi o soluţie banală a problemei. Se calculează funcţia y şi se reţine semnul acesteia. Se încearcă o nouă valoare, de exemplu 1, iar dacă y schimbă de semn, rădăcina se află în acest interval. O a treia valoare (0,1) este încercată în continuare. De fiecare dată, cînd rădăcina este încadrată, creşterea se micşorează de zece ori. Dacă rădăcina nu s-a depăşit, o nouă creştere se adaugă la ultima valoare. Astfel, rădăcina poate fi aproximată după o eroare stabilită anterior.

Desigur factorul 10 nu este obligatoriu. În figura 10.1 este prezentată schema logică a unui program de calcul, conform procedurii de mai sus.

Metoda este potrivită la calculul conversiei de echilibru, care este o mărime pozitivă, dacă iniţial produşii sînt absenţi din sistem. Factorul de creştere poate fi modificat în funcţie de problemă şi va fi determinat de faptul că $0 < \xi_e < n_{i,min}$, în care $n_{i,min}$ este numărul de moli

Scanned with OKEN Scanner

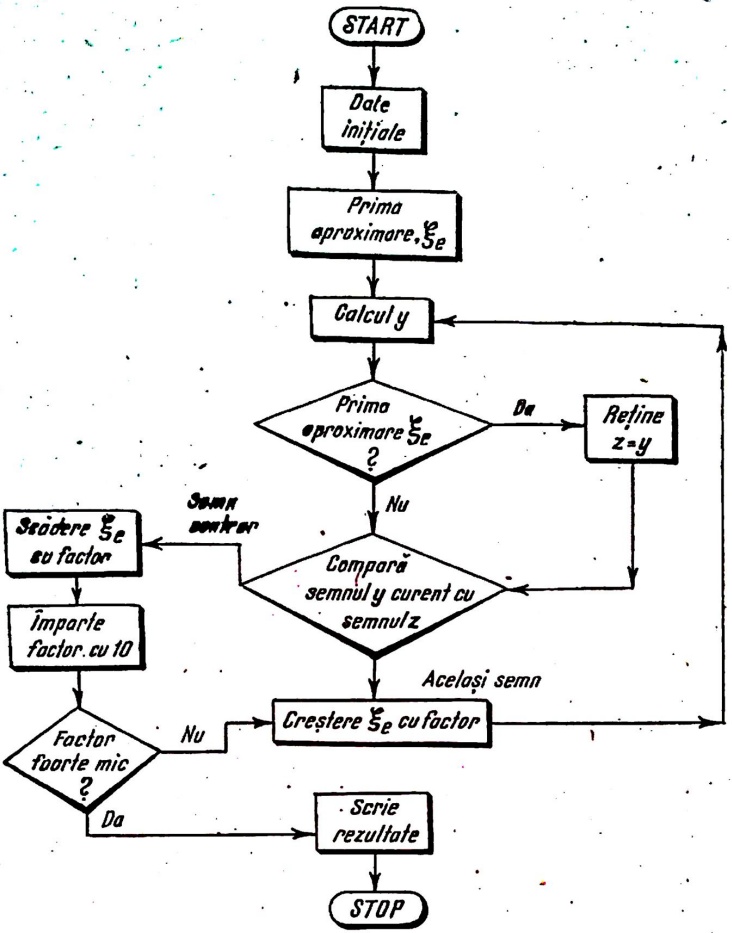


Fig. 10.1. Schema logică a metodei încadrării rădăcinii pentru calculul unei rădăcini pozitive a unei ecuații neliniare.

din reactantul i care se introduce inițial în sistem, în cantitatea cea mai mică (raportată la coeficientul stoechiometric). Chiar dacă ecuația este de ordin superior, ea are numai o rădăcină reală în intervalulnl dat, celelalte aflîndu-se în afara intervalului (sau fiind negative, deci fără sens fizic în cazul considerat).

Vom exemplifica pe baza reacției:

$$SO_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons SO_3 \qquad (10.3)$$

La 610°C constanta de echilibru este $K_a = K_P = 8{,}5$ (considerînd comportare ideală).

Dacă inițial se introduc în sistem 12 moli SO_3, 8 moli O_2 și 80 moli N_2 la $P = 1$ atm, se cere să se determine compoziția amestecului la echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd metodica de calcul din capitolul 7 (notînd cu ξ_e avansarea reacției la echilibru) se obține ecuația:

$$\frac{\xi_e}{12-\xi_e}\left(\frac{100-0{,}5\,\xi_e}{8-0{,}5\,\xi_e}\right)^{\frac{1}{2}} = K_x = 8{,}5. \qquad (10.4)$$

Conform discuției de mai sus, rădăcina reală a ecuației se găsește în intervalul 0—12.

Rearanjînd ecuația în forma (10.2) se obține:

$$y = \frac{\xi_e}{12-\xi_e}\left(\frac{100-0{,}5\,\xi_e}{8-0{,}5\xi_e}\right)^{\frac{1}{2}} - K_x. \qquad (10.5)$$

În continuare este prezentat programul de calcul, *în FORTRAN*, al avansării la echilibru, ξ_e.

```
C       PRØGRAMUL CALCULEAZĂ CØNVERSIA LA ECHILIBRU,
C       ZE, DACĂ SE CUNØAȘTE VALØAREA CØNSTANTEI
C       DE ECHILIBRU, EKX.
        READ (105, 202) EKX
        LAMDA = 3
        M = 1
        LA = 0
        XE = 0.0
  100 Y = (ZE/(12.—ZE))*SQRT((100. — 0.5*ZE)/(8. — 0.5*ZE)) — EKX
        IF(M—1) 300, 101, 102
  101 Z = Y
        M = M + 1
  102 IF(Z) 98, 200, 99
   98 IF(Y) 71, 200, 73
   99 IF(Y) 73, 200, 71
   71 ZE = ZE + 10.0**(—LA)
        GØTØ 100
   73 ZE = ZE — 10.0** (—LA)
        LA = LA + 1
        IF((ZE/10.0** (—LA)) — 10.0**(LAMDA)) 71, 200, 200
  200 WRITE (108, 201) EKX, ZE
  201 FØRMAT (10X, 'EKX = ', F10.5, 5X, 'ZE = ', F10.5)
  202 FØRMAT (F10.5)
  300 STØP
        END
```

În acest program LAMDA este un factor care impune precizia de calcul, iar *M* un contor pentru reținerea semnului lui *Y*.

Scanned with OKEN Scanner

10.1.2. Metoda Newton-Raphson

Această metodă prezintă față de cea precedentă avantajul unei convergențe mai rapide. Este în plus însă necesară, cunoașterea derivatei funcției. Să considerăm o ecuație care trebuie rezolvată:

$$f(x) = 0. \tag{10.6}$$

Ecuația (10.6) este cunoscută și se urmărește stabilirea rădăcinii x, a acesteia. Dacă admitem o aproximație a acestei rădăcini, x_i, pentru care corespunde o valoare a funcției, $f(x_i)$, se poate efectua o dezvoltare în *serie* Taylor:

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + (x_{i+1} - x_i) \cdot f'(x_i) + \frac{1}{2!}(x_{i+1} - x_i)^2 \cdot f''(x_i) + \\ + \text{Termeni superiori}, \tag{10.7}$$

în care $f'(x_i)$, $f''(x_i)$ sînt derivatele funcției, de ordinul I, respectiv II, în punctul x_i.

Dacă x_{i+1} este chiar rădăcina ecuației, iar x_i e foarte apropiată de valoarea aceasta, diferența $(x_{i+1} - x_i)$ este foarte mică. Atunci din expresia (10.7) se reține numai primii termeni:

$$f(x_{i+1}) = 0 = f(x_i) + (x_{i+1} - x_i) \cdot f'(x_i), \tag{10.8}$$

sau rezolvînd pentru x_{i+1}:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}. \tag{10.9}$$

Dînd o valoare inițială x_i, se calculează $f(x_i)$ și $f'(x_i)$, obținîndu-se o nouă aproximație a rădăcinii, x_{i+1}. Aceasta este utilizată în continuare, calculul continuînd pînă cînd corecția relativă este mai mică decît o valoare foarte mică, specificată.

În figura 10.2 este prezentată schema logică de calcul conform procedurii expuse.

În continuare vom prezenta un program de calcul pentru determinarea volumului molar (V) al unui gaz real, pe baza *ecuației de stare* Beattie-Bridgeman, dacă se cunosc valorile presiunii și temperaturii (P și T).

Ecuația Beattie-Bridgeman scrisă în forma (10.6) este:

$$f(V) = \frac{RT}{V} + \frac{f_1(T)}{V^2} + \frac{f_2(T)}{V^3} + \frac{f_3(T)}{V^4} - P = 0, \tag{10.10}$$

în care:

$$f_1(T) = R \cdot B_0 \cdot T - R \cdot c/T^2 - A_0,$$
$$f_2(T) = A_0 \cdot a - R \cdot B_0 \cdot b \cdot T - R \cdot B_0 \cdot c/T^2, \tag{10.11}$$
$$f_3(T) = R \cdot B_0 \cdot b \cdot c/T^2.$$

A_0, B_0, a, b, c sînt constantele caracteristice fiecărui gaz, R — constanta gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

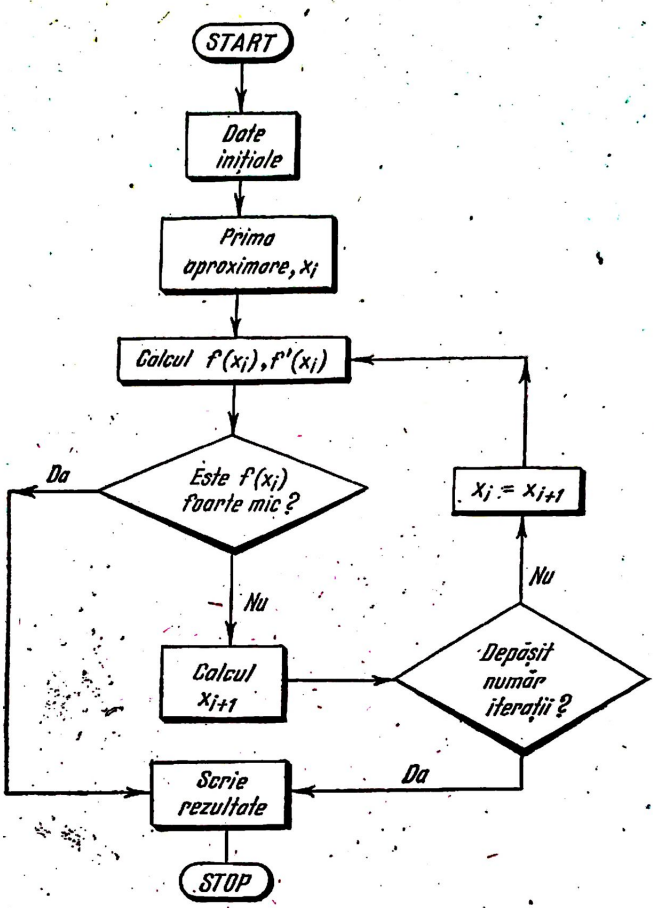


Fig. 10.2. Schema logică a unui program de calcul conform metodei Newton-Raphson.

Derivata acestei funcţii este:

$$f'(V)=\frac{\partial f(V)}{\partial V}=-\left(\frac{RT}{V^2}+\frac{2f_1(T)}{V^3}+\frac{3f_2(T)}{V^4}+\frac{4f_3(T)}{V^5}\right), \qquad (10.12)$$

iar ecuaţia de tip (10.9) va fi:

$$V_{i+1}=V_i-\frac{f(V)}{f'(V)}. \qquad (10.13)$$

Ca primă aproximare se alege volumul gazului ideal:

$$V_0=\frac{RT}{P}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În continuare este prezentat programul de calcul.

```
C       PRØGRAM PENTRU CALCULUL VØLUMULUI MØLAR
C       AL UNUI GAZ REAL PE BAZA EC. BEATTIE
C       BRIDGEMAN. P SI T SINT CUNØSCUTE
C       SE DEFINESC FUNCTIILE FØRMULA
        FUN1 (T) = R*B0*T — R*C/T**2 — A0
        FUN2 (T) = A0*A — R*B0*B*T — R*B0*C/T**2
        FUN3 (T) = R*B0*B*C/T**2
        PRES (T, V) = R*T/V + FUN1 (T)/V**2 + FUN2 (T)/V**3+
       1FUN3 (T)/V**4
        FPRIM (T, V) = — R*T/V**2—2.*FUN 1 (T)/V**3 —
       13.*FUN2 (T)/V**4—4.*FUN3 (T)/V**5
C       SE CITESC DATELE INITIALE
   10 READ (105, 200) R, T, P, A0, A, B0, B, C, ERP.
  200 FØRMAT (3E15.5)
        IF(R.EQ.0.0) GØ TØ 40
C       SE IMPRIMA DATELE INITIALE
        WRITE (108, 201) R, T, P, A0, A, B0, B, C, ERP
  201 FØRMAT (15X, 'DATELE INITIALE'/5X, 5H R =, F 10.5,
       14 H T = ,F 10.5, 5H P = ,F 10.5/5 X, 5H A0 = ,E 15.5,
       25 H A = ,E 15.5, 6H BO = ,E 15.5/5X, 5HB = , E 15.5, 2HC =,
        3E 15.5, 7H ERP = ,F 10.5//)
C       PRIMA APRØXIMARE ESTE VØLUMUL GAZULUI IDEAL
        V = R* T/P
C       SE ÎNCEPE ITERATIA PENTRU VØLUMUL GAZULUI
C       REAL
        DØ 20 IT = 1,20
        F = PRES (T, V) — P
C       SE INCEARCA CØNVERGENTA
        IF (ABS (F).LE. ERP) GØ TØ 30
C       CALCULUL VOLUMULUI
        V = V — F/FPRIM (T, V)
   20 WRITE (108, 202) IT, V
  202 FORMAT (5X, 6H IT = , I5, 5H V = ,E 15.5)
C       DACA NU SE ØBTINE CØNVERGENTA
        WRITE (108, 203)
  203 FØRMAT (5X, 'NU SE ØBTINE CØNVERGENTA')
C       SE CITESC NØI DATE
        GØ TØ 10
C       DACA S-A ØBTINUT CØNVERGENTA
   30 WRITE (108, 204) IT, V
```


Scanned with OKEN Scanner

```
204 FORMAT (5X, 30H CØNVERGENTA S-A ØBTINUT DUPA,
   115, 14H ITERATII V = , E 15.5)
C     SE PØATE ÎNCEPE ALT CALGUL
      GØ TØ 10
 40 STØP
      END
```

În unele cazuri convergența nu poate fi obținută. Condițiile pentru convergență sînt:

— prima aproximare să fie relativ apropiată de rădăcina ecuației;
— valoarea primei derivate a funcției nu trebuie să fie prea mică;
— derivata a doua a funcției nu trebuie să aibă o valoare prea mare.

Este uneori avantajos să se combine această metodă, cu metoda încadrării rădăcinii. Astfel, se poate calcula o valoare apropiată de rădăcina ecuației, utilizînd metoda încadrării și se continuă pentru o valoare mai precisă cu metoda N e w t o n-R a p h s o n.

10.2. Rezolvarea unor probleme care implică sisteme de ecuații algebrice neliniare

Numeroase probleme de Chimie fizică implică pentru rezolvare sisteme de *ecuații algebrice neliniare*. Dacă se consideră sistemul scris în forma:

$$\begin{aligned} F_1(x, y, z) &= 0, \\ F_2(x, y, z) &= 0, \\ F_3(x, y, z) &= 0, \end{aligned} \tag{10.15}$$

este necesară determinarea prin calcul a valorilor x, y și z dacă sînt cunoscute funcțiile F_1, F_2, F_3. O metodă clasică de rezolvare a unui astfel de sistem pe cale numerică este metoda N e w t o n-R a p h s o n. Vom expune pe scurt în cele ce urmează principiul acestei metode considerînd sistemul de mai sus. Desigur metoda este generală și poate fi ușor extinsă unui sistem de n ecuații neliniare cu n necunoscute.

Pornind de la valorile x_k, y_k și z_k care constituie aproximări ale soluției sistemului, se pot obține valorile x_{k+1}, y_{k+1} și z_{k+1} care sînt mai apropiate de soluția exactă a sistemului. Dezvoltarea în *serie* T a y l o r a funcțiilor din sistemul (10.15), pentru valorile x_k, y_k și z_k este:

$$F_1(x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1}) = F_1(x_k, y_k, z_k) + (x_{k+1} - x_k)\frac{\partial F_1(x_k, y_k, z_k)}{\partial x} +$$

$$+ (y_{k+1} - y_k)\frac{\partial F_1(x_k, y_k, z_k)}{\partial y} + (z_{k+1} - z_k)\frac{\partial F_1(x_k, y_k, z_k)}{\partial z} +$$

$$+ \text{Termeni de grad superior.} \tag{10.16}$$

Similar se pot dezvolta și funcțiile F_2 și F_3. Dacă aproximațiile x_k, y_k și z_k sînt bune se poate considera că valorile x_{k+1}, y_{k+1} și z_{k+1} sînt soluția sistemului, adică:

$$F_1(x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1}) = F_2(x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1}) = F_3(x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1}) = 0. \tag{10.17}$$

Scanned with OKEN Scanner

Atunci sistemul de ecuații neliniare (10.15) se poate transforma în unul cu ecuații liniare în forma:

$$\frac{\partial F_1(x_k, y_k, z_k)}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial F_1(x_k, y_k, z_k)}{\partial y}\Delta y + \frac{\partial F_1(x_k, y_k, z_k)}{\partial z}\Delta z = -F_1(x_k, y_k, z_k);$$

$$\frac{\partial F_2(x_k, y_k, z_k)}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial F_2(x_k, y_k, z_k)}{\partial y}\Delta y + \frac{\partial F_2(x_k, y_k, z_k)}{\partial z}\Delta z = -F_2(x_k, y_k, z_k);$$

$$\frac{\partial F_3(x_k, y_k, z_k)}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial F_3(x_k, y_k, z_k)}{\partial y}\Delta y + \frac{\partial F_3(x_k, y_k, z_k)}{\partial z}\Delta z = -F_3(x_k, y_k, z_k), \qquad (10.18)$$

în care:

$$\Delta x = x_{k+1} - x_k$$
$$\Delta y = y_{k+1} - y_k \qquad (10.19)$$
$$\Delta z = z_{k+1} - z_k,$$

constituie noile necunoscute.

Sistemul de ecuații liniare se rezolvă printr-o metodă corespunzătoare, de exemplu *metoda* Gauss.

Se obțin astfel valorile x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1}:

$$x_{k+1} = x_k + \Delta x$$
$$y_{k+1} = y_k + \Delta y \qquad (10.20)$$
$$z_{k+1} = z_k + \Delta z.$$

Calculul este astfel iterativ și se repetă pînă la un grad de convergență (de precizie) dorit.

Gradul de convergență se impune fie prin condiția ca Δx, Δy și Δz să fie mai mici decît o valoare dată (deci ca erori absolute), fie prin condiția de eroare relativă $\left(\frac{\Delta x}{x}, \frac{\Delta y}{y}\right.$ și $\left.\frac{\Delta z}{z}\right.$ să fie mai mici decît o valoare dată$\left.\right)$.

Ca exemplu vom prezenta un program de *calcul pentru determinarea condițiilor finale la o comprimare izentropică a unui gaz real* considerînd *ecuația de stare* Beattie-Bridgeman. Se dau temperatura și presiunea inițială a gazului, T_1 și respectiv P_1. Comprimarea se face pînă la presiunea finală dată P_2. Trebuie determinate valorile finale ale volumului, V_2 și temperaturii T_2 a gazului.

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea problemei conduce la sistemul de ecuații neliniare:

$$\Delta S_{1-2}(T_2, V_2) = 0,$$
$$P(T_2, V_2) = P_2, \tag{10.21}$$

obținute din condițiile impuse, proces izentropic și P_2 dat. A doua ecuație este ușor de obținut pe baza *ecuației de stare* Beattie-Bridgeman:

$$P_2 - \frac{RT_2}{V_2} - \frac{f_1(T_2)}{V_2^2} - \frac{f_2(T_2)}{V_2^3} - \frac{f_3(T_2)}{V_2^4} = 0, \tag{10.22}$$

cu notațiile din capitolul 4.

Relația pentru entropie se obține pe baza relațiilor cunoscute (v. Cap. 2). Considerînd C_V sub forma polinomială, valabilă pentru $V \to \infty$:

$$C_V = a + bT + cT^2, \tag{10.23}$$

variația de entropie se poate obține cu ecuația:

$$\Delta S_{1-2} = \int_{V_1}^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{\infty}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV, \tag{10.24}$$

și calculînd $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ pe baza aceleiași ecuații de stare, rezultă expresia:

$$\Delta S_{1-2} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + R \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{f_1'(T_1)}{V_1} + \frac{f_2'(T_1)}{2V_1^2} + \frac{f_3'(T_1)}{3V_1^3} - \frac{f_1'(T_2)}{V_2} - \frac{f_2'(T_2)}{2V_2^2} - \frac{f_3'(T_2)}{3V_2^3}. \tag{10.25}$$

(Să se obțină această relație ca un exercițiu suplimentar și să se justifice necesitatea utilizării volumului $V \to \infty$).

În relația de mai sus prin indicele prim s-au desemnat derivatele funcțiilor f_1, f_2 și f_3 din *ecuația de stare* Beattie-Bridgeman:

$$f_1'(T) = R \cdot B_0 + \frac{2Rc}{T^3},$$
$$f_2'(T) = \frac{2RB_0c}{T^3} - RB_0b, \tag{10.26}$$
$$f_3'(T) = -\frac{2RB_0bc}{T^3},$$

atunci sistemul de rezolvat este:

$$F_1(T, V) = \Delta S_{1-2}(T_2, V_2) = 0,$$
$$F_2(T, V) = P_2 - P(T_2, V_2) = 0, \tag{10.27}$$

în care $P(T_2, V_2)$ este:

$$P(T_2, V_2) = \frac{RT_2}{V_2} + \frac{f_1(T_2)}{V_2^2} + \frac{f_2(T_2)}{V_2^3} + \frac{f_3(T_2)}{V_2^4}. \tag{10.28}$$

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul de ecuaţii liniare va fi:

$$\frac{\partial F_1}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial F_1}{\partial V}\Delta V = -F_1,$$
$$\frac{\partial F_2}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial F_2}{\partial V}\Delta V = -F_2. \tag{10.29}$$

Derivatele parţiale sînt:

$$\frac{\partial F_1}{\partial T} = \frac{\partial(\Delta S_{1-2})}{\partial T_2} = \frac{a}{T_2} + b + cT_2 - \frac{f_1''(T_2)}{V_2} - \frac{f_2''(T_2)}{2V_2^2} - \frac{f_3''(T_2)}{3V_2^3},$$
$$\frac{\partial F_1}{\partial V} = \frac{\partial(\Delta S_{1-2})}{\partial V_2} = \frac{R}{V_2} + \frac{f_1'(T_2)}{V_2^2} + \frac{f_2'(T_2)}{V_2^3} + \frac{f_3'(T_2)}{V_2^4}, \tag{10.30}$$
$$\frac{\partial F_2}{\partial T} = -\frac{\partial F_1}{\partial V},$$
$$\frac{\partial F_2}{\partial V} = \frac{RT_2}{V_2^2} + \frac{2f_1(T_2)}{V_2^3} + \frac{3f_2(T_2)}{V_2^4} + \frac{4f_3(T_2)}{V_2^5}.$$

Termenii desemnaţi prin secund sînt derivatele de ordinul 2 ale funcţiilor f_1, f_2 şi f_3, adică:

$$f_1''(T) = -\frac{6Rc}{T^4},$$
$$f_2''(T) = -\frac{6RB_0c}{T^4}, \tag{10.31}$$
$$f_3''(T) = -\frac{6RB_0bc}{T^4}.$$

Schema logică a unui program de *calcul pentru valorile finale* T_2 şi V_2, este prezentată în figura 10.3.

Programul principal este legat cu o funcţie subprogram pentru calculul volumului V_1 pe baza *ecuaţiei de stare* Beattie-Bridgeman şiare un segment pentru rezolvarea sistemului de ecuaţii liniare (10.29).

În continuare este prezentat *programul principal de calcul în limbaj FORTRAN.*

```
C       PRØGRAM PENTRU DETERMINAREA CØNDITIILØR
C       FINALE ÎNTR-Ø COMPRIMARE IZENTRØPICA.  SE
C       CUNØSC CØNDITIILE INITIALE (P1, T1) SI
C       PRESIUNEA FINALA (P2).
        CØMMØN R, A0, A, B0, B, C
C       SE DEFINESC FUNCTIILE FØRMULA
        FUN 1(T) = R*B0*T — R*C/(T*T) — A0
        FUN 2(T) = A0*A—R*B0*B*T — R*B0*C/(T*T)
        FUN 3(T) = R*B0*B*C/(T*T)
```


Scanned with OKEN Scanner

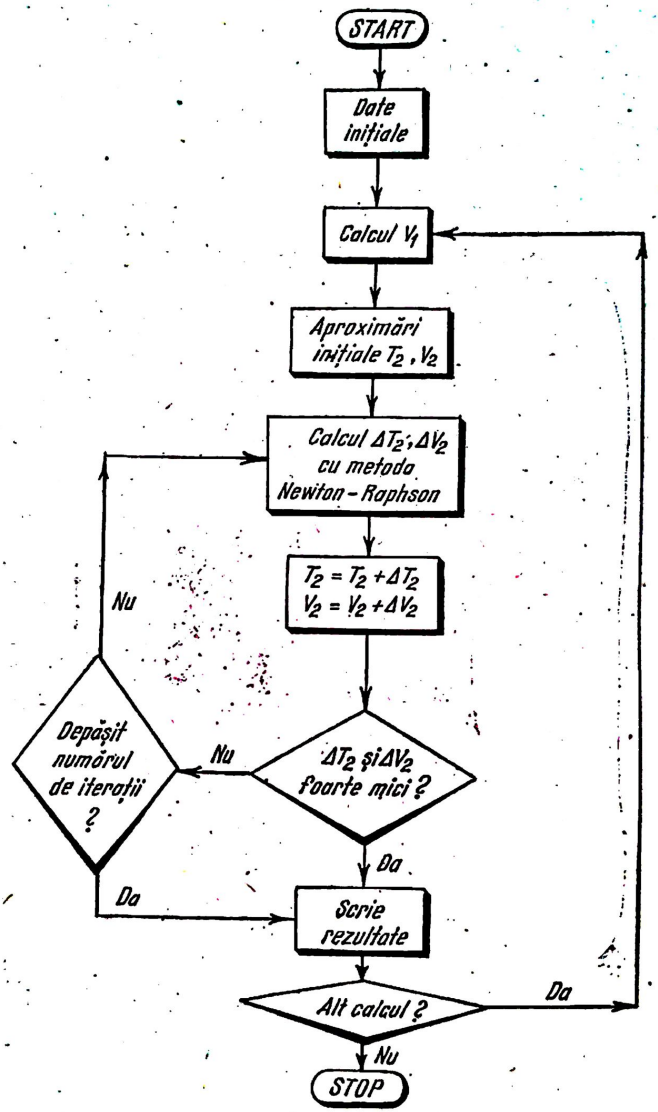


Fig. 10.3. Schema logică a unui program de calcul a valorilor finale T_2, V_2 la o comprimare izentropică.

Scanned with OKEN Scanner

```
C       SI DERIVATELE LØR DE ORDINUL 1
        FUNP1 (T) = R*B0 + 2.*R*C/(T**3)
        FUNP2(T) = 2.*R*B0*C/(T**3) — R*B0*B
        FUNP3(T) = —2.*R*B0*B*C/(T**3)
C       SI DERIVATELE DE ØRDINUL 2
        FUNS1(T) = —6.*R*C/(T**4)
        FUNS2(T) = — 6.*R*B0*C/(T**4)
        FUNS3(T) = — 6.*R*B0*B*C/(T**4)
C       FUNCTIA PRESIUNE PE BAZA EC. BEATTIE-BRIDGEMAN
        PBB (T, V) = R*T/V + FUN1(T)/(V*V) + FUN2(T)/(V**3)
        1 + FUN3(T)/(V**4)
C       VARIATIA DE ENTROPIE
        S(T, V) = CVA*ALOG(T/T1)+CVB*(T—T1)+0,5*CVC*
        1(T*T—T1*T1) + R*ALOG(V/V1) + FUNP1(T1)/V1 +
        2FUNP2(T1)/(2.*V1*V1) + FUNP3(T1)/(3.*V1*V1*V1) —
        3FUNP1 (T)/V—FUNP2(T)/(2.*V*V) + FUNP3(T)/(3.*(V**3))
C       SE CITESC DATELE INITIALE
        10 READ (105, 100), R, T1, P1, A0, A, B0, B, C, EPSP, EPST,
        1EPSV,
        1P2, CVA, CVB, CVC
        IF (R.EQ.0.0) GØ TØ 20
        WRITE (108, 200) R, T1,-P1, A0, A, B0, B, C, EPSP, EPST, EPSV,
        1P2, CVA, CVB, CVC
C       SE CALCULEAZA VØLUMUL INITIAL CU SUBPRØGRAMUL
C       FUNCTIE VØLUM
        V1 = VØLUM (P1, T1, EPSP)
C       PRIMELE APRØXIMARI PENTRU T2 ŞI V2 CU
C       ECUATIA ADIABATEI PENTRU GAZUL IDEAL
        CV = CVA + CVB*T1+CVC*T1*T1
        CP = CV + R
        T2 = T1* (P2/P1)** (R/CP)
        V2 = V1*(P1/P2)** (CV/CP)
        SE INCEPE ITERATIA NEWTØN-RAPHSØN
        DO 30 IT = 1,15
        PTV1 = S(T2, V2)
        PTV2 = P2—PBB(T2, V2)
C       SE CALCULEAZA DERIVATELE PARTIALE
        DFDT1 = CVA/T2+CVB+CVC*T2 — FUNS1(T2)/V2 —
        10.5*FUNS2(T2)/(V2*V2) — FUNS3(T2)/(3.*V2 * V2* V2)
        DFDV1 = R/V2 + FUNP1(T2)/(V2*V2) + FUNP2(T2)/
        1(V2**3) +
        1FUNP3(T2)/(V2** 4)
        DFDT2 = — DFDV1
```


Scanned with OKEN Scanner

```
      DFDV2 = R * T2/(V2* V2) + 2.*FUN1(T2)/(V2**3) +
     13.*FUN2(T2)/(V2**4) + 4.*FUN3(T2)/(V2** 5)
C     REZØLVAREA PENTRU DELT2 SI DELV2 PRIN DETERMI-
C     NANTI
C     (REGULA LUI KRAMER)
      DET = DFDT1*DFDV2 — DFDV1*DFDT2
      IF(DET.EQ.0.0) GØTØ 50
      DELT2 = (—PTV1*DFDV2 + DFDV1*PTV2)/DET
      DELV2 = (— DFDT1 * PTV2 + PTV1 * DFDT2)/DET
C     CALCULUL NØILOR VALØRI T2 SI V2
      T2 = T2 + DELT2
      V2 = V2 + DELV2
C     VERIFICAREA CONVERGENTEI
      IF(ABS(DELT2). LT. EPST. AND. ABS(DELV2). LT. EPSV)
     1GØ TØ 40
      WRITE (108, 201) IT, T2, V2
   30 CONTINUE
      WRITE (108, 202)
      GØ TØ 10
   40 WRITE (108, 203) T2, V2
      GØ TØ 10
   50 WRITE (108, 204)
      GØ TØ 10
  100 FØRMAT (5 E 15.7)
  200 FØRMAT (15X', DATELE INITIALE'/5X,'R = ', F10.5,2X,
     1'T1 = ', F 10.5, 2X, 'P1 = ', F 10.5/5X,'A0 = ', E 15.7,2X,'A =
     2', E15.7, 2X,' B0 = ', E15.7, 2X,'B = ', E 15.7, 2X, 'C = ', E15.7/
     35X,' EPSP = ',F10.5,2X,'EPST = 'F.10.5,2X,'EPSV = ', F 10.5/5X,
     4'P2 = ', F 10.5, 2X, 'CVA = ', F 10.5, 2X,'CVB = ',F 10.5, 2X,
     5'CVC = ', F 10.5/)
  201 FØRMAT (/5X, 'IT = ', I5,5X,-'T2 = ',F 10.5, 5X, 'V2',
     1F 10.5)
  202 FØRMAT(/5X, 'CALCULUL NU ARE CØNVERGENTA')
  203 FØRMAT(/5X,' CØNVERGENTA ØBTINUTĂ'/15X, 'T2 = ',
     1F 10.5,
     110X, 'V2 = ', F 10.5)
  204 FØRMAT (5X, 'SISTEM INCOMPATIBIL DET = 0')
   20 STØP
      END
```

Subprogramul funcție volum este ușor de scris pe baza programului din capitolul 10.1.2.

Scanned with OKEN Scanner

10.3 Rezolvarea unor probleme care conduc la sisteme de ecuații diferențiale de ordinul întîi

Numeroase *probleme de cinetică chimică* necesită *rezolvarea unor sisteme de ecuații diferențiale de ordinul* I. În unele cazuri aceste sisteme pot fi rezolvate analitic, dar în cazul sistemelor complexe rezolvarea analitică nu mai este posibilă. În această situație soluția se poate aproxima satisfăcător prin metode numerice. În cele ce urmează vom prezenta *metode de aproximare bazate pe dezvoltarea în serie* T a y l o r *a soluției.*

Fie ecuația:

$$\frac{dC}{dt} = f(C). \tag{10.32}$$

Această formă este generală pentru cinetica chimică.

În cazul rezolvării numerice, soluția ecuației va fi dată de $(n+1)$ valori ale funcției C corespunzătoare valorilor variabilei t:

$$t_i = t_0 + i \cdot \Delta t, \quad i = 0, 1, 2, \ldots n, \tag{10.33}$$

în care t_0 este valoarea inițială a variabilei, iar Δt — pasul de calcul.

Dezvoltarea în *serie* T a y l o r a soluției în vecinătatea punctului t este:

$$C(t + \Delta t) = C(t) + \Delta t \cdot C'(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2!} \cdot C''(t) + \ldots \tag{10.34}$$

Deci valoarea lui C în punctul $t + \Delta t$ se poate calcula cunoscînd valorile lui C și a derivatelor acesteia C', C'' în punctul t. În *metoda* E u l e r se neglijează termenii de ordin superior, deci:

$$C(t + \Delta t) = C(t) + \Delta t \cdot C'(t), \tag{10.35}$$

sau considerînd și ecuația diferențială (10.32):

$$C(t + \Delta t) = C(t) + \Delta t \cdot f[C(t)], \tag{10.36}$$

sau în general:

$$C_{t+1} = C_t + \Delta t \cdot f(C_t). \tag{10.37}$$

Dacă C este concentrația, iar t timpul se obține curba calculată $C = C(t)$, pornind cu valorile inițiale C_0 și t_0. Aproximarea soluției exacte depinde de valoarea pasului Δt. Cu cît acesta va fi mai mic cu atît precizia va fi mai bună.

În cazul unui sistem de reacții chimice implicînd m substanțe problema se complică fiind necesară rezolvarea unui sistem de ecuații diferențiale de ordinul I:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} &= f_1(C_1, C_2, \ldots C_m), \\ \frac{dC_2}{dt} &= f_2(C_1, C_2, \ldots C_m), \\ &\vdots \\ \frac{dC_m}{dt} &= f_m(C_1, C_2, \ldots C_m). \end{aligned} \tag{10.38}$$

Scanned with OKEN Scanner

Metoda Euler conduce la ecuațiile de calcul:

$$\begin{aligned} C_1(t+\Delta t) &= C_1(t) + \Delta t \cdot f_1[C_1(t),\ C_2(t), \dots C_m(t)], \\ C_2(t+\Delta t) &= C_2(t) + \Delta t \cdot f_2[C_1(t), C_2(t), \dots C_m(t)], \\ &\vdots \\ C_m(t+\Delta t) &= C_m(t) + \Delta t \cdot f_m[C_1(t), C_2(t), \dots C_m(t)], \end{aligned} \tag{10.39}$$

sau în general pentru substanța j:

$$C_{j,t+1} = C_{j,t} + \Delta t \cdot f_j(C_{1,t},\ C_{2,t} \dots C_{m,t}). \tag{10.40}$$

Se obțin astfel curbele calculate $C_j = C_j(t)$ pornind de la valorile inițiale C_{j0} la t_0.

În această formă *metoda* Euler poate fi utilizată pentru scrierea unui program de calcul.

Metoda Euler necesită pentru creșterea preciziei un pas de calcul cît mai mic, ceea ce conduce la un timp de calcul mare. Din acest motiv se utilizează variante îmbunătățite ale *metodei* Euler. Prezentăm în continuare o serie de astfel de metode. Pentru utilizare și în alte probleme decît cele de cinetică chimică, vom da aceste metode pentru cazul unei ecuații generale:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y).$$

Trecerea la sistemul de ecuații de acest tip va fi similară exemplului de mai sus, singura diferență fiind creată de apariția variabilei x în funcția $f(x, y)$.

Ecuațiile de calcul numeric (*metode* Runge-Kutta) sînt:

— *Metoda de ordinul* I (Euler).

$$y_{i+1} = y_i + \Delta x \cdot f(x_i, y_i). \tag{10.41}$$

— *Metode de ordinul* II (Euler *modificate*)

Tipul 1 (Heun)

$$\begin{aligned} \Delta y_1 &= \Delta x \cdot f(x_i, y_i), \\ \Delta y_2 &= \Delta x \cdot f(x_i + \Delta x, y_i + \Delta y_1), \\ y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{2}(\Delta y_1 + \Delta y_2). \end{aligned} \tag{10.42}$$

Tipul 2

$$\begin{aligned} \Delta y_1 &= \Delta x \cdot f(x_i, y_i), \\ \Delta y_2 &= \Delta x \cdot f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta x,\ y_i + \frac{1}{2}\Delta y_1\right), \\ y_{i+1} &= y_i + \Delta y_2. \end{aligned} \tag{10.43}$$

Scanned with OKEN Scanner

— *Metode de ordinul* III (R u n g e)

$$\Delta y_1 = \Delta x \cdot f(x_i,\ y_i),$$

$$\Delta y_2 = \Delta x \cdot f(x_i + \Delta x,\ y_i + \Delta y_1),$$

$$\Delta y_3 = \Delta x \cdot f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta x,\ y_i + \frac{1}{2}\Delta y_1\right), \qquad (10.44)$$

$$\Delta y_4 = \Delta x \cdot f(x + \Delta x,\ y_i + \Delta y_2),$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(\Delta y_1 + 4\Delta y_3 + \Delta y_4).$$

— *Metode de ordinul* IV

Metoda K u t t a

$$\Delta y_1 = \Delta x \cdot f(x_i,\ y_i),$$

$$\Delta y_2 = \Delta x \cdot f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta x,\ y_i + \frac{1}{2}\Delta y_1\right),$$

$$\Delta y_3 = \Delta x \cdot f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta x, y_i + \frac{1}{2}\Delta y_2\right), \qquad (10.45$$

$$\Delta y_4 = \Delta x \cdot f(x_i + \Delta x,\ y_i + \Delta y_3),$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(\Delta y_1 + 2\Delta y_2 + 2\Delta y_3 + \Delta y_4).$$

Metoda G i l l

$$\Delta y_1 = \Delta x \cdot f(x_i,\ y_i),$$

$$y^{(1)} = y_1 + \frac{1}{2}\Delta y_1,$$

$$q^{(1)} = \Delta y_1,$$

$$\Delta y_2 = \Delta x \cdot f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta x,\ y^{(1)}\right),$$

$$y^{(2)} = y^{(1)} + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)(\Delta y_2 - q^{(1)}), \qquad (10.46)$$

$$q^{(2)} = (2 - \sqrt{2})\Delta y_2 + \left(-2 + \frac{3}{\sqrt{2}}\right)q^{(1)},$$

$$\Delta y_3 = \Delta x \cdot f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta x,\ y^{(2)}\right),$$

$$y^{(3)} = y^{(2)} + \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)(\Delta y_3 - q^{(2)}),$$

Scanned with OKEN Scanner

$$q^{(3)} = (2+\sqrt{2})\,\Delta y_3 + \left(-2-\frac{3}{\sqrt{2}}\right) q^{(2)},$$

$$\Delta y_4 = \Delta x \cdot f(x_i + \Delta x,\ y^{(3)}),$$

$$y_{i+1} = y^{(4)} = y^{(3)} + \frac{1}{6}\Delta y_4 - \frac{1}{3} q^{(4)}.$$

Indicele utilizat în paranteză la exponent constituie o notație pentru mărimile respective pentru a le deosebi de cele ale pasului *i*.

Desigur toate aceste metode de calcul pot fi programate, eventual ca subrutine ale unui program principal.

Prezentăm în continuare un exemplu bazat pe metoda Gill.

```
      SUBRØUTINE GILL (N, DELX, X, Y, Y2)
      DIMENSIØN Y(N), Y1(N), Y2(N) DY1(N), Q1(N), Q2(N)
      X1 = X + DELX
      X2 = X + (1/2)*DELX
      DO 1 I = 1, N
      DY1(I) = DELX * F(I, X, Y)
      Y1(I) = Y(I) + DY1(I)/2.
      Q1 (I) = DY1(I)
    1 CØNTINUE
      DØ 2 I = 1, N
      DY1(I) = DELX*F(I, X2, Y1)
      Y2(I) = Y1(I) + (1. —1./SQRT(2))*(DY1(I) — Q1(I))
      Q2(I) = (2. — SQRT(2.))* DY1(I) + (—2.+3./SQRT(2.))*
     *Q1(I)
    2 CØNTINUE
      DØ 3 I = 1, N
      DY1(I) = DELX*F(I, X2, Y2)
      Y1(I) = Y2(I) + (1.+1./SQRT(2.))*(DY1(I) — Q2(I))
      Q1(I) = (2. + SQRT(2.))*DY1(I) + (—2. —3./SQRT(2))*
     *Q2(I)
    3 CØNTINUE
      DØ4I = 1,N
      DY1(I) = DELX*F(I, X1, Y1)
      Y2(I) = Y1(I) + DY1(I)/6. — Q1(I)/3
    4 CØNTINUE
      RETURN
      END
```

Subrutina este apelată de un program principal de la care primește N — numărul de funcții de calculat (egal cu numărul de ecuații diferențiale ale sistemului), $DELX$ — pasul de calcul, X — valoarea variabilei la pasul i al calculului și Y — vectorul coloană al valorilor funcțiilor la pasul i de calcul.

Scanned with OKEN Scanner

Se trimite înapoi programului principal, $Y2$ — vectorul coloană al valorilor funcțiilor la pasul $i + 1$. Subrutina apelează la rîndul său în calcule un subprogram funcție care calculează valorile funcțiilor $f_i(x, y_1, y_2, \ldots y_n)$ în punctele corespunzătoare pasului de calcul.

Exemple de sisteme de ecuații diferențiale de acest tip apar deseori în cinetica chimică.

Astfel în cazul cînd într-un sistem de reacție apar mai multe reacții, de exemplu:

$$A \xrightarrow{k_1} B + C \,. \tag{10.47}$$

$$2A + B \xrightarrow{k_2} D + E$$

Sistemul de ecuații diferențiale va fi:

$$\begin{aligned}
\frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A - 2k_2 C_A^2 C_B, \\
\frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_A^2 C_B, \\
\frac{dC_C}{dt} &= k_1 C_A, \\
\frac{dC_D}{dt} &= k_2 C_A^2 C_B, \\
\frac{dC_E}{dt} &= k_2 C_A^2 C_B.
\end{aligned} \tag{10.48}$$

Rezolvarea acestui sistem se poate face utilizînd subrutina de mai sus. Funcția subprogram poate fi de tipul următor:

```
      FUNCTIØN F(J, T, C)
      DIMENSIØN C(5)
      CØMMØN VK(2)
      GØ TØ (10, 20, 30, 40, 40), J
   10 F = — VK(1)*C(1) — 2. *VK(2)*C(1)* C(1)*C(2)
      GØ TØ 50
   20 F = VK(1)*C(1) — VK(2)*C(1)*C(2)
      GØ TØ 50
   30 F = VK(1)*C(1)
      GØ TØ 50
   40 F = VK(2)*C(1)* C(1)* C(2)
   50 RETURN
      END
```

Desigur în calcule este necesară cunoașterea valorilor constantelor de viteză (în program notate $VK(1)$ și $VK(2)$) de exemplu din date experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

Programul principal pe care renunţăm a-l prezenta este relativ simplu, conţinînd instrucţiuni de alocarea memorei, de citirea datelor iniţiale, de apelare a subrutinei şi de scriere a rezultatelor calculului.

10.4 Rezolvarea unor probleme utilizînd metode de regresie

În foarte multe cazuri, problemele puse spre rezolvare necesită *determinarea prin metode grafice* a unor alte mărimi fizice. În calculele de Chimie fizică se întîlnesc adeseori situaţii cînd pe baza unei dependenţe liniare de tip:

$$y = ax + b, \tag{10.49}$$

se cere calculul pantei a, şi a intersecţiei cu ordonata la origine, b.

Astfel de calcule sînt, de exemplu:

— determinarea căldurii de vaporizare, ΔH_{vap}, pe baza *ecuaţiei* Clausius-Clapeyron liniarizată;

— determinarea căldurii de reacţie, ΔH^0_T, pe baza izobarei de reacţie a lui van't Hoff liniarizată;

— determinarea constantelor de viteză în cinetica chimică;

— determinarea energiei de activare şi factorului preexponenţial pe baza *relaţiei lui* Arrhenius etc.

Alte aplicaţii conduc la dependenţe mai complexe fie liniare, fie neliniare.

În toate aceste situaţii *metodele de regresie* sînt cele mai potrivite pentru aflarea constantelor din ecuaţiile respective. În funcţie de tipul ecuaţiei există următoarele metode:

— *regresia liniară (pentru funcţii liniare cu o singură variabilă) sau metoda celor mai mici pătrate*;

— *regresia multiliniară (pentru funcţii liniare cu mai multe variabile)*;

— *regresia neliniară (pentru funcţii neliniare)*.

10.4.1. Regresia liniară

Această metodă, numită şi *metoda celor mai mici pătrate*, se utilizează pentru *calculul pantei şi ordonatei la origine* din ecuaţii de forma $y = ax + b$.

Valorile cele mai exacte pentru a şi b sînt cele care minimizează suma pătratelor reziduurilor $(y_i - ax_i - b)$, adică

$$\min S = \sum_{i=1}^{n} (y_i - ax_i - b)^2 \tag{10.50}$$

în care n este numărul perechilor de date x, y.

Termenii sumei pot fi ponderaţi dacă ei nu sînt la fel de importanţi.

Condiţia de minim pentru funcţia S este:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_b = 0 \text{ şi } \left(\frac{\partial S}{\partial b}\right)_a = 0. \tag{10.51}$$

Scanned with OKEN Scanner

Efectuînd derivatele se obține sistemul:

$$b\sum_{i=1}^{n} x_i + a\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i, \qquad (10.52)$$

$$bn + a\sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} y_i.$$

Sumele sînt, de asemenea, pentru numărul n de date. Sistemul poate fi rezolvat utilizînd *regula lui* K r a m e r, prin determinanți. Atunci:

$$a = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)}{d},$$

$$b = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} x_i y_i\right)}{d}, \qquad (10.53)$$

în care:

$$d = n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2. \qquad (10.54)$$

Sînt importanți următorii parametri statistici pentru această metodă:

— *dispersia* s_y,

$$s_y = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - ax_i - b)^2}{n-2}\right)^{\frac{1}{2}}; \qquad (10.55)$$

— *deviațiile (abaterile) standard*, s_a și s_b,

$$s_a^2 = \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{\partial a}{\partial y_j}\right)^2 \cdot s_y^2,$$

$$s_b^2 = \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{\partial b}{\partial y_j}\right)^2 \cdot s_y^2 \qquad (10.56)$$

(indicele j este explicitat pentru a se deosebi de indicele i din s_y);

— *coeficientul de corelație liniară*, r

$$r = (a \cdot a')^{\frac{1}{2}}, \qquad (10.57)$$

în care a este panta din ecuația (10.49), iar a' este panta din ecuația inversă:

$$x = a'y + b'. \qquad (10.58)$$

Utilizînd ecuațiile de definiție (10.56) se pot obține relațiile de calcul pentru s_a, s_b și r.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, derivînd ecuația (10.53):

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y_j}\right) = \frac{nx_j - \sum_{i=1}^{n} x_i}{d}. \tag{10.59}$$

Introducînd în ecuația (10.56) rezultă expresia:

$$s_a^2 = \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{nx_j - \sum_{i=1}^{n} x_i}{d}\right)^2 \cdot s_y^2 = \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{n^2x_j^2 + \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2 - 2nx_j\sum_{i=1}^{n} x_i}{d^2}\right) \cdot s_y^2, \tag{10.60}$$

sau,

$$s_a^2 = \frac{s_y^2}{d^2}\left(n^2\sum_{i=1}^{n} x_i^2 + n\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2 - 2n\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2\right) = \tag{10.61}$$

$$= \frac{s_y^2}{d^2}\, n\left(n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2\right).$$

Considerînd și ecuația (10.54) se obține final:

$$s_a = \left(\frac{n}{d}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot s_y. \tag{10.62}$$

Analog rezultă pentru s_b:

$$s_b = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}{d}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot s_y. \tag{10.63}$$

De asemenea, considerînd ecuația (10.53) și o ecuație similară pentru a', rezultă r conform ecuației (10.57) astfel:

$$r = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)}{\left(n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(n\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{10.64}$$

Valorile pentru r sînt cuprinse între 0 și $\pm$ 1. Pentru valorile $\pm$1 există o corelație perfectă între date și ecuația liniară.

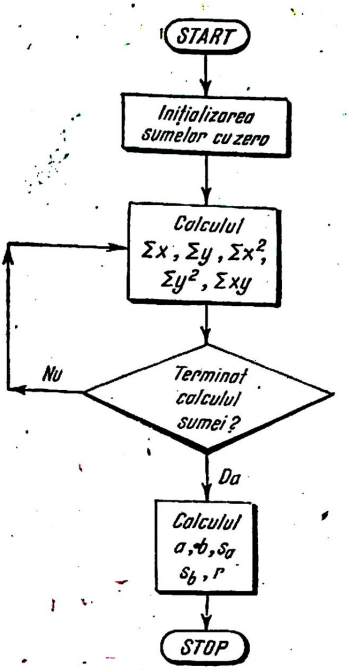
Schema logică a unui subprogram care poate fi folosit pentru calculul pantei, ordonatei la origine, deviațiilor standard și coeficientului de corelație este prezentată în figura 10.4.

Listingul unei subrutine corespunzătoare este dat în continuare.

```
C     SUBRUTINA PENTRU CALCULUL PRIN REGRESIE
C     LINIARA (METØDA CELØR MAI MICI PATRATE)
C     A CØEFICIENTILØR UNEI ECUATII Y = A* X + B
```


Scanned with OKEN Scanner

Fig. 10.4. Schema logică a unui program de calcul prin regresie liniară a pantei, ordonatei la origine, deviațiilor standard și coeficientului de corelație pentru ecuația unei drepte.




```
      SUBRØUTINE REGLIN (X, Y, NDATE, A, B, SIGA, SIGB, R)
     /DIMENSIØN X (NDATE), Y(NDATE)
      SUMX = 0
      SUMY = 0
      SUMX2 = 0
      SUMY2 = 0
      SUMXY = 0
      DØ 10 I = 1, NDATE
      XI = X(I)
      YI = Y(I)
      SUMX = SUMX + XI
      SUMY = SUMY + YI
      SUMX2 = SUMX2 + XI*XI
      SUMY2 = SUMY2 + YI*YI
      SUMXY = SUMXY + XI*YI
   10 CØNTINUE
      DET = NDATE*SUMX2 — SUMX*SUMX
      A = (SUMXY*NDATE — SUMX*SUMY)/DET
      B = (SUMX2*SUMY—SUMX*SUMXY)/DET
      C = NDATE — 2
```


Scanned with OKEN Scanner

```
      DISP =(SUMY2 + A*A*SUMX2 + B*B*NDATE — 2.*(
     1 A*SUMXY + B*SUMY — A*B*SUMX))/C
      SIGA = SQRT (DISP*NDATE/DET)
      SIGB = SQRT (DISP*SUMX2/DET)
      R = (NDATE*SUMXY — SUMX*SUMY)/SQRT(DET*
     1 (NDATE*SUMY2—SUMY*SUMY))
      RETURN
      END
```

În programul prezentat, *NDATE* reprezintă numărul de perechi de date x, y pe care subprogramul le primește de la programul principal. Subrutina trimite înapoi programului principal valorile a, b, s_a, s_b și r, sau corespunzător notațiilor din subprogram: *A*, *B*, *SIGA*, *SIGB* și *R*.

10.4.2. Regresia multiliniară

În cazul în care ecuația de regresie conține mai multe variabile, dar este liniară, de exemplu de forma:

$$y = C_1x_1 + C_2x_2 + \ldots + C_mx_m = \sum_{i=1}^{m} C_ix_i, \tag{10.65}$$

constantele C_i se pot determina pe baza aceleiași condiții de minimizare:

$$min\ S = \sum_{j=1}^{n}\left(y_j - \sum_{i=1}^{m} C_ix_{ij}\right)^2, \tag{10.66}$$

în care m este numărul de variabile independente, n — numărul de date cunoscute (experimentale), iar y — variabila dependentă.

Minimul funcției se obține din anularea derivatelor parțiale de ordinul I:

$$\frac{\partial S}{\partial C_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \ldots m. \tag{10.67}$$

Rezultă astfel un sistem de m ecuații cu m necunoscute (C_i):

$$\begin{aligned}
&C_1\sum_{j=1}^{n} x_{1j}^2 + C_2\sum_{j=1}^{n} x_{1j}x_{2j} + C_3\sum_{j=1}^{n} x_{1j}x_{3j} + \ldots + C_m\sum_{j=1}^{n} x_{1j}x_{mj} = \sum_{j=1}^{n} x_{1j}y_j,\\
&C_1\sum_{j=1}^{n} x_{2j}x_{1j} + C_2\sum_{j=1}^{n} x_{2j}^2 + C_3\sum_{j=1}^{n} x_{2j}x_{3j} + \ldots + C_m\sum_{j=1}^{n} x_{2j}x_{mj} = \sum_{j=1}^{n} x_{2j}y_j,\\
&\vdots\\
&C_1\sum_{j=1}^{n} x_{mj}x_{1j} + C_2\sum_{j=1}^{n} x_{mj}x_{2j} + C_3\sum_{j=1}^{n} x_{mj}x_{3j} + \ldots + C_m\sum_{j=1}^{n} x_{mj}^2 = \sum_{j=1}^{n} x_{mj}y_j,
\end{aligned} \tag{10.68}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau în notație matricială:

$$XC = Y \tag{10.69}$$

Rezolvarea sistemului se poate face utilizînd matricea inversă a lui $X(X^{-1})$.

Atunci:

$$X^{-1}XC = X^{-1}Y \tag{10.70}$$

și

$$C = X^{-1}Y \tag{10.71}$$

Dacă desemnăm elementele matricii X^{-1} prin x_{ik}, deviațiile standard s_{ci} se pot determina pe baza elementelor x_{ii} (elementele diagonalei) ale matricii X^{-1} astfel:

$$s_{c_i} = (x_{ii})^{\frac{1}{2}} \cdot s_y, \tag{10.72}$$

în care dispersia s_y este:

$$s_y = \left(\frac{\sum_{j=1}^{n} (y_i - C_1 x_{1j} - C_2 x_{2j} - \ldots - C_m x_{mj})^2}{n - m - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{10.73}$$

În figura 10.5 este redată schema logică a unui program de calcul prin metoda prezentată.

Rezolvarea sistemului de ecuații liniare (10.68) se poate face și prin alte metode, de exemplu, *metoda* Gauss.

Metoda regresiei multiliniare este utilizată frecvent. În biblioteca de programe a centrelor de calcul se găsesc programe generale scrise pentru aceasta. Există de asemenea mai multe variante posibile și din aceste motive renunțăm la prezentarea unui program.

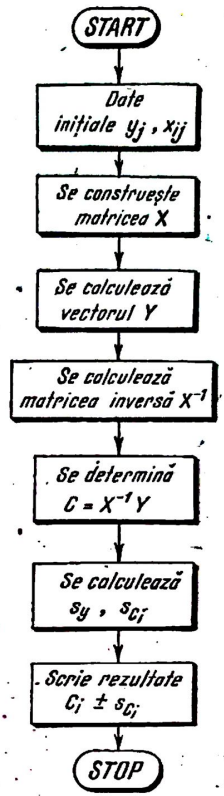


Fig. 10.5. Schema logică a unui program de calcul pentru regresie multiliniară.

10.4.3. Regresia neliniară (estimarea parametrilor)

În multe cazuri, funcțiile care apar în practică nu sînt liniare. Nici liniarizarea lor prin schimbări de variabilă nu este întotdeauna posibilă. În aceste situații se poate utiliza metoda regresiei neliniare. Se consideră funcția:

$$f = (x_1, x_2, \ldots, x_m, C_1, C_2 \ldots C)_p \tag{10.74}$$

care este o funcție generală neliniară de m variabile independente și p parametri (constante). Constantele C_i se pot determina din condiția de minim:

$$min\ S = \sum_{k=1}^{n} w_k f_k^2, \tag{10.75}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care n este numărul de date experimentale, iar w_k — un factor de ponderare definit:

$$w_k = [(f'_{x_1})^2 \cdot s^2_{x_1} + (f'_{x_2})^2 \cdot s^2_{x_2} + \ldots + (f'_{x_m})^2 \cdot s^2_{x_m}]^{-1}, \qquad (10.76)$$

în care indicele k se referă la valoarea pentru setul k de date x_e, s_{xe} sînt deviațiile (abaterile) standard pentru fiecare variabilă (x_e), iar f'_{x_e} derivatele parțiale ale funcției. Utilizînd estimări ale constantelor C_j la un pas de calcul, pentru rezolvarea problemei de minim se poate dezvolta funcția f_k în *serie* Taylor:

$$f^{i+1} = f^i + (C_1^{i+1} - C_1^i) f'_{c_1} + (C_2^{i+1} - C_2^i) f'_{c_2} + \ldots$$

$$\ldots + (C_p^{i+1} - C_p^i) f'_{c_p} + \text{termeni de ordin superior}, \qquad (10.77)$$

în care indicele k nu mai apare din motive de simplitate, iar f'_{c_j} sînt derivatele funcției f în raport cu constantele C_j.

Neglijînd termenii de ordin superior și înlocuind în condiția de minim rezultă:

$$\min S = \sum_{k=1}^{n} w_k (f^i - \Delta C_1 \cdot f'_{c_1} - \Delta C_2 \cdot f'_{c_2} - \ldots - \Delta C_p \cdot f'_{c_p})_k^2, \qquad (10.78)$$

considerînd notația:

$$\Delta C_j = C_j^i - C_j^{i+1}. \qquad (10.79)$$

Această ecuație este similară celei de la regresia multiliniară. Minimul se obține anulînd derivatele parțiale de ordinul I:

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta C_j} = 0, \qquad j = 1, 2, \ldots p. \qquad (10.80)$$

Rezultă un sistem de ecuații liniare în forma matricială:

$$A \cdot \Delta C = B, \qquad (10.81)$$

în care matricele sînt:

$$A = \begin{Vmatrix} \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_1} f'_{c_1})_k & \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_1} f'_{c_2})_k & \ldots & \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_1} f'_{c_p})_k \\ \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_2} f'_{c_1})_k & \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_2} f'_{c_2})_k & \ldots & \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_2} f'_{c_p})_k \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_p} f'_{c_1})_k & \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_p} f'_{c_2})_k & \ldots & \sum_{k=1}^{n} (w f'_{c_p} f'_{c_p})_k \end{Vmatrix} \qquad (10.82)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\Delta C = \left\| \begin{matrix} \Delta C_1 \\ \Delta C_2 \\ \cdots \\ \Delta C_p \end{matrix} \right\| \quad \text{și} \quad B = \left\| \begin{matrix} \sum_{k=1}^{n} (wf'_{c_1} \cdot f)_k \\ \sum_{k=1}^{n} (wf'_{c_2} \cdot f)_k \\ \cdots\cdots \\ \sum_{k=1}^{n} (wf'_{c_p} \cdot f)_k \end{matrix} \right\| \tag{10.83}$$

Sistemul se poate rezolva prin inversare de matrice:

$$A^{-1}A \cdot \Delta C = A^{-1}B, \tag{10.84}$$

și

$$\Delta C = A^{-1}B. \tag{10.85}$$

Cu valorile vectorului ΔC astfel calculate se obțin noile valori pentru C_j conform ecuației:

$$C_j^{i+1} = C_j^i - \Delta C_j, \qquad (j = 1, 2, \ldots p). \tag{10.86}$$

Metoda este astfel iterativă. Iterația se continuă pînă la o valoare $\Delta C_j < \varepsilon$, în care ε este o valoare mică impusă. Deviațiile standard ale coeficienților C_j se pot calcula din elementele a_{ii} diagonale ale matricei A^{-1} astfel:

$$s_{C_j} = (a_{ii})^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{k=1}^{n} w_k f_k^2 \right)^{\frac{1}{2}} (n - m - 1)^{-\frac{1}{2}} \tag{10.87}$$

Ca exemplu de utilizare a acestei metode prezentăm în continuare modul de calcul a entalpiei și entropiei de activare pe baza *ecuației* Eyring.

$$k = \frac{\mathrm{k} \cdot T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right), \tag{10.88}$$

în care: k este constanta de viteză; k — *constanta lui* Boltzmann; h — *constanta lui* Planck; ΔH^*, ΔS^* — entalpia, respectiv entropia de activare.

Această relație poate fi rearanjată în forma:

$$f = -x_1 + C_1 x_2 \exp\left(-\frac{C_2}{x_2}\right), \tag{10.89}$$

cu notațiile; $x_1 = k$, $x_2 = T$.

$$C_1 = \frac{\mathrm{k}}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \text{ și } C_2 = \frac{\Delta H^*}{R}. \tag{10.90}$$

Trebuie calculate valorile coeficienților C_1 și C_2 pe baza datelor experimentale x_1, x_2 (perechi de date k, T).

Scanned with OKEN Scanner

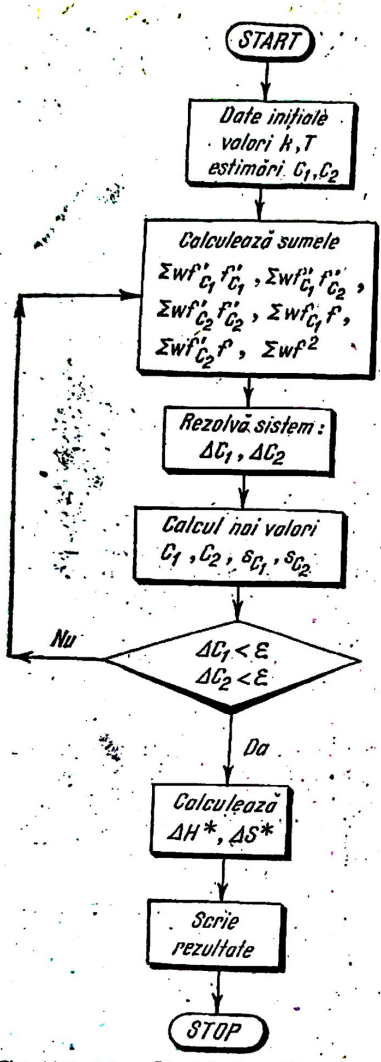


Fig. 10.6. Schema logică de calcul pentru ΔH^* și ΔS^* prin regresie neliniară.

Atunci urmînd procedura de mai sus trebuie să stabilim expresiile:

$$f'_{x_1} = -1$$

$$f'_{x_2} = C_1 \exp\left(-\frac{C_2}{x_2}\right) + \frac{C_1 C_2}{x_2} \exp\left(-\frac{C_2}{x_2}\right). \quad (10.91)$$

Factorul de pondere se calculează cu relația:

$$w_k = [(f'_{x_1})^2 + (f'_{x_2})^2]_k^{-1}, \quad (10.92)$$

dacă se consideră abaterile standard s_{x_1} și s_{x_2} egale cu 1.

Ecuațiile derivatelor parțiale față de coeficienți sînt:

$$f'_{C_1} = x_2 \exp\left(-\frac{C_2}{x_2}\right)$$

$$\text{și } f'_{C_2} = -C_1 \exp\left(-\frac{C_2}{x_2}\right). \quad (10.93)$$

Sistemul de ecuații liniare se reduce la:

$$\left[\sum_{k=1}^{n} (w f'_{C_1} f'_{C_1})_k\right] \Delta C_1 + \left[\sum_{k=1}^{n} (w f'_{C_1} f'_{C_2})_k\right] \cdot \Delta C_2 = \sum_{k=1}^{n} (w f'_{C_1} f)_k,$$

$$\left[\sum_{k=1}^{n} (w f'_{C_2} f'_{C_1})_k\right] \Delta C_1 + \left[\sum_{k=1}^{n} (w f'_{C_2} f'_{C_2})_k\right] \cdot \Delta C_2 = \sum_{k=1}^{n} (w f'_{C_2} f)_k. \quad (10.94)$$

Acest sistem se poate rezolva prin determinanți, iar deviațiile standard se pot calcula cu relațiile:

$$s_{C_1} = \left[\sum_{k=1}^{n} (w f'_{C_1} f'_{C_1})_k / d\right]^{\frac{1}{2}} \left[\sum_{k=1}^{n} (w f^2)_k\right]^{\frac{1}{2}} (n-3)^{-\frac{1}{2}},$$

$$s_{C_2} = \left[\sum_{k=1}^{n} (w f'_{C_2} f'_{C_2})_k / d\right]^{\frac{1}{2}} \left[\sum_{k=1}^{n} (w f^2)_k\right]^{\frac{1}{2}} (n-3)^{-\frac{1}{2}}, \quad (10.95)$$

în care d este determinantul asociat matricei A.

Scanned with OKEN Scanner

În figura 10.6 este prezentată *schema logică a unui program de calcul pentru* ΔH^* *și* ΔS^* pe baza metodei prezentate.

Programul de calcul este prezentat în continuare. Acest program este format dintr-un program principal și o subrutină.

```
C       PRØGRAM DE CALCUL AL ENTALPIEI ŞI ENTRØPIEI DE
C       ACTIVARE PE BAZA ECUAŢIEI EYRING PRIN REGRESIE
C       NELINIARĂ
        DIMENSION SUM (6)
        CØMMØN X(15), XX(15)
C       SE CITESTE N NUMARUL DE DATE PERECHI K, T
     21 READ (105, 100)N
        IF (N) 10, 10, 11
C       SE CITESC DATELE INITIALE SI SE TIPARESC.
     11 READ (105, 101) (X(I), XX(I), I = 1, N)
        READ (105, 103) C1, C2
        WRITE (108, 200) N, C1, C2
        WRITE (108, 201) (X(I), XX(I), I = 1, N)
        WRITE (108, 202)
        ITER = 0
C       SE APELEAZA SUBRUTINA DE CALCUL A SUMELØR
     20 CALL SUMA (N, C1, C2, SUM)
C       SE REZØLVA SISTEMUL PENTRU DELC1 ŞI DELC2
        DET = SUM(1)*SUM(3) — SUM(2)* SUM(2)
        DELC1 = (SUM(4)* SUM(3) — SUM(2)* SUM(5))/DET
        DELC2 = (SUM(1)* SUM(5) — SUM(4)* SUM(2))/DET
C       SE CALCULEAZA NØI VALØRI C1 SI C2 SI
C       DEVIATIILE STANDARD SC1 SI SC2
        C1 = C2 — DELC1
        C2 = C2 — DELC2
        SC1 = SQRT(SUM(3)/DET)*SQRT(SUM(6)/(N—3))
        SC2 = SQRT(SUM(1)/DET)*SQRT(SUM(6)/(N — 3))
        ITER = ITER + 1
        WRITE (108, 203), C1, C2, DELC1, DELC2, SC1, SC2, ITER
        IF (ITER — 20) 22, 22, 23
     22 IF (ABS(DELC1/C1).GT.0.001) GØ TØ 20
        IF (ABS(DELC2/C2).GT.0.001) GØ TØ 20
C       DACA S-A ØBTINUT CØNVERGENTA DØRITA
C       CALCULEAZA ENTALPIA (DELH) ŞI ENTRØPIA (DELS)
```


Scanned with OKEN Scanner

```
C       DE ACTIVARE SI SCRIE DATE FINALE
        RGAZ = 1.987
        PLANCK = 6.625E — 27
        BØLTZ = 1.38E — 16
        DELS = RGAZ*ALØG (C1*PLANCK/BØLTZ)
        DELH = RGAZ*C2
        WRITE (108, 206) DELH, DELS
        GØ TØ 21
     23 WRITE (108, 207)
C       CITESTE NØI DATE INITIALE
        GØ TØ21
    100 FØRMAT (I 10)
    101 FØRMAT (6E 10.3)
    102 FØRMAT (6F 10.3)
    103 FØRMAT (2E 10.3)
    200 FØRMAT (10X, 'N = ', I5, 10X, 'CO1 = ',E 10.3,
       110X, 'CO2 = ', E10.3/15 X, 'X(I) = K', 20X.
       2'XX(I) = T'/)
    201 FØRMAT (10X, E 10.3, 10X, F 10.3)
    202 FØRMAT (//10X,' C1', 15X,' C2', 15X, 'DELC1', 10X,
       1'DELC2', 15X, 'SC1', 15X, 'SC2', 15X, 'ITER'/)
    203 FØRMAT (6(5X, E 10.3) 5X, I5)
    206 FØRMAT (5X, 'CØNVERGENTA OBTINUTA'/10X,
       1'DELH = ', E 10.3, 15X, 'DELS = ',E 10.3)
    207 FØRMAT (10X, 'CALCULUL NU ESTE CØNVERGENT DUPA
       120 ITERATII')
     10 STØP
        END
```

Subrutina care calculează sumele este următoarea:

```
        SUBRØUTINE SUMA (N, A, B, S)
        DIMENSIØN S(6)
        CØMMØN X(15), XX(15)
C       INITIALIZARE SUME CU ZERØ
        DØ 10 I = 1,6
     10 S(I) = 0.0
        DØ 20 I = 1, N
        VK = X(I)
        T = XX(I)
        FVK = —1.0
        FT = A*EXP(—B/T) + (A*B/T)*EXP(—B/T)
        W = 1./(FVK*FVK + FT*FT)
```


Scanned with OKEN Scanner

```
      FA = T*EXP(-B/T)
      FB = -A* EXP(-B/T)
      F = -VK + A*T*EXP (-B/T)
      S(1) = S(1) + W*FA*FA
      S(2) = S(2) + W*FA*FB
      S(3) = S(3) + W*FB*FB
      S(4) = S(4) + W*F*FA
      S(5) = S(5) + W*F*FB
      S(6) = S(6) + W*F*F
   20 CONTINUE
      RETURN
      END
```

Scanned with OKEN Scanner

RĂSPUNSURI LA PROBLEMELE PROPUSE

Cap. 1. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII. TERMOCHIMIA

1. 1495; −591; 894; 1 490 cal; −894; 0; −894; −1 490 cal; −413; 413; 0; 0 cal.
2. $L = -Q = +3{,}98$ kcal; $\Delta U = \Delta H = 0$.
3. 127 l; 155K; 246 l; 300K.
7. 0,58 cal$g^{-1} \cdot K^{-1}$; 26,67 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.
8. 19,935 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.
9. 61,7 kcal.
11. *a*) 8,13; $3{,}56 \cdot 10^{-4}$; $6{,}6 \cdot 10^{-4}$; −2696; *b*) 8,232 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; *c*) 25,8 kcal.
12. 101,19; 221,14; 119,95 kcal; 100,6; 219,96; 119,36 kcal.
13. −13,17 kcal$\cdot mol^{-1}$.
14. 2,98 kcal; ± 0,4 %.
15. 133; 87,5; 102; 56; 45; 135 kcal.
16. −22,063; −22,685 kcal.
17. $3{,}55 \cdot 10^{6}$ kcal.
18. $11624{,}15 - 4{,}05\ T - 1{,}93 \cdot 10^{5}\ T^{-1} + 0{,}5 \cdot 10^{-3}\ T^{2} - 0{,}91 \cdot 10^{-7}\ T^{3}$.
19. 1 613 kcal.
20. 1210 K.
21. $-3{,}10 + 19{,}36 \cdot 10^{-3}\ T - 11{,}60 \cdot 10^{-6}\ T^{2}$.
22. 590 K.
23. $-4{,}627 + 31{,}8 \cdot 10^{-3}\ T - 55{,}47 \cdot 10^{-6}\ T^{2}$.
24. 180 290 cal.

Cap. 2. PRINCIPIILE II ŞI III ALE TERMODINAMICII

7. −2,70 cal$\cdot K^{-1}$; 3,3 cal$\cdot K^{-1}$; ireversibil.
8. −550 cal$\cdot mol^{-1}$; 1,377 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.
9. 32,28 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; 12,450; 11,410 kcal$\cdot mol^{-1}$.
10. 29,651 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.
12. $\Delta G = 9a + 5 \cdot 10^{4} b + 3{,}33 \cdot 10^{3} c$, 1 atm$\times$ $\times$ mol^{-1}.
13. $\Delta G^{\circ}_{T} = a + T\dfrac{A-a}{298} + b \ln 298. + 298c + \dfrac{d}{2} \cdot 298^{2} - bT \ln T - cT^{2} - \dfrac{d}{2} T^{3}$.
16. +; 0.
18. *a*) $Q = L = \Delta U = \Delta H = 0$; $\Delta F = \Delta G = -413$ cal$\cdot mol^{-1}$. *b*) $L = -Q = \Delta F = \Delta G = -413$ cal$\cdot mol^{-1}$ $\Delta U = \Delta H = 0$.
19. 1,9741; 3,512 kcal$\cdot mol^{-1}$; 43,3; 5,28 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; 7,273 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; 29,990 kcal$\cdot mol^{-1}$.
22. − 6736 cal$\cdot mol^{-1}$.
23. −7125 cal$\cdot mol^{-1}$.
24. *a*) 139,1; *b*) −64,57 cal$\cdot K^{-1}$.
25. −43,59 cal$\cdot K^{-1}$.
26. −26,507 kcal.
27. −50,236; −63,227 kcal$\cdot mol^{-1}$. −46,71 cal$\cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.
28. −1,049 kcal; 7,8 cal$\cdot K^{-1}$; $3{,}38 \cdot 10^{-4}$ V$\cdot K^{-1}$.

Cap. 3. SOLUŢII. MĂRIMI PARŢIAL MOLARE

1. 1,34; 1,45; 0,025; 8%; 2,5%.
4. 16,8 cm$^3 \cdot mol^{-1}$.
6. 28,5 cm$^3 \cdot mol^{-1}$.
7. *a*) $RT \ln 2$; *b*) $2RT \ln 2$.
8. −1,500 kcal$\cdot mol^{-1}$.
9. −26 J$\cdot mol^{-1}$.
10. 16; 23 cal$\cdot mol^{-1}$.
11. $-\Delta\bar{H}_1 = 13{,}5$; 10,5; 8,4; 6,2; 3,4 2,65; 1,7; 0,8; 0,4; cal$\cdot g^{-1}$. $-\Delta\bar{H}_2 = 0{,}6$; 1,4; 2,1; 3,4; 5,6; − 6,5; 8,3; 11,4; 11 cal$\cdot g^{-1}$.
12. −15,4; −16,0 kcal.

Scanned with OKEN Scanner

13. $2,5 \cdot 10^4$; $-2,5 \cdot 10^4$ kcal $\cdot$ h^{-1}.
14. $\overline{V}_1 = 88,33$; 84,4; 83,65 cm$^3 \cdot$ mol^{-1};
$\overline{V}_2 = 101,96$; 102,91; 104,60 cm$^3 \cdot$ mol^{-1}.
15. $\overline{V}_1 = 18,0688 - 0,0025\, m^2$; $\overline{V}_2 = 51,832 + 0,2788\, m$, $m = 2,239$.
16. 57,5 cal $\cdot$ mol^{-1}; 100 cal $\cdot$ mol^{-1}.

Cap. 4. GAZE REALE. FUGACITATE

1. 3,47; 3,43 atm.
2. 10,87 atm.
3. 1,49; 0,0398.
4. 106 cm$^3 \cdot$ mol^{-1}.
5. 171,5 cm^3; 960 K.
6. 0,056 l; 0,0735 l.
7. 1,169 g $\cdot$ dm^{-3}.
8. $22,4 \cdot 10^{-3}$; $4,5 \cdot 10^{-3}$ l.
9. 3,77 l.
10. 0,375.
11. $-B/C_P$.
12. 136 atm.
13. 9,6; 41,7.
14. $\ln f = \ln P + BP/RT$;
$\ln \varphi = BP/RT$.
15. $\ln f = 4,2 \cdot 10^{-4} = \ln \varphi$;
$\mu_{JT} = -0,056$ K $\cdot$ atm^{-1}.
16. 94 atm; 0,94.
17. 85 atm.
18. $-\frac{9RT_c}{128P_c}\left(1 - 18\frac{T^2}{T_c^2}\right)P$;
$\frac{27}{32}\frac{RT_c^2}{T^2}\frac{P}{P_c}$; $-\frac{81}{32}\frac{RT_c^2}{P_c}\cdot\frac{P}{T^2}$.
19. 1285 cal $\cdot$ mol^{-1}.
21. 7,32 cal $\cdot$ mol^{-1} K^{-1}.
22. 63,6; 62,0 atm.
23. 3,4; 6,21; 7,15 atm.
24. 9,49; 17,6; 21,5 atm.

Cap. 5. ECHILIBRE DE FAZE ÎN SISTEME CU UN SINGUR COMPONENT

1. 27,1 mm Hg $\cdot$ K^{-1}.
2. 93,4°C.
3. 1,034 kcal $\cdot$ mol^{-1}.
4. 0,313 mm Hg; 19,2°C;
15,0; 3,1 kcal $\cdot$ mol^{-1}.
5. $\Delta H = 22\,176 - 29,197\, T$;
13,473 kcal $\cdot$ mol^{-1}.
6. 0,035 atm.
7. *a)* 11,646 kcal $\cdot$ mol^{-1};
b) pt. apă 0,3168 mm Hg $\cdot$ K^{-1};
pt. gheață 0,3615 mm Hg $\cdot$ K^{-1}.
11. 67,6°C.
12. 84,87; 84,92 cal $\cdot$ mol^{-1} K^{-1}.
13. 84,5 cal $\cdot$ mol^{-1} K^{-1}.

Cap. 6. ECHILIBRE DE FAZE ÎN SISTEME CU MAI MULȚI COMPONENȚI. ACTIVITATE TERMODINAMICĂ

1. 17,574 mm Hg.
2. 0,0813 l $\cdot$ atm $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ K^{-1}.
3. 2,86 atm.
4. 170 g $\cdot$ mol^{-1}.
5. 0,510 kg $\cdot$ K $\cdot$ mol^{-1}.
6. 1,8 kcal $\cdot$ mol^{-1}.
7. $\Delta T_c = K_c m(K_{dis} - 1)$.
8. 59,8; 4,4; 64,2 mm Hg.
9. 100.
12. 1,0; 0,89; 0,76; 0,47;
0,174; 0,02; 0,05; 0,0.
13. 0,0; 0,36; 0,52; 0,66; 0,8; 1,0;
2,63; 1,8; 1,3; 1,1; 1,0; 1,0.
18. 69,5; 84,5; 92,6; 99,5; °C; 10; 24,8;
56,3; 604 g H_2O/100 g substanță.
19. *a)* 382; 132 mm Hg;
d) 165; 35 g; 0,454; 0,256.
20. −63,8°C; 0,292; 0,074; 0,632.
21. −52,7°C; $X_{p\text{-}xilen}$=0,122; 27,5 kcal $\cdot$ kg^{-1}.
22. 0,254; 0.243.
23. 35%.
24. Diagramă de faze cu compus chimic.
27. *a)* 102°C; *b)* 9% B;
c) 0,5 (66% + 48%) = 57%;
d) 102°C; 66%.
29. 0,925; 1,12.

Cap. 7. ECHILIBRUL CHIMIC

1. 2,58.
2. lg $K = 88,2$; da.
3. $6,28 \cdot 10^{-16}$.
4. $1,03 \cdot 10^{-5}$.
5. 0,215 atm; 0,355 atm.
6. 1,6; 0,9; 0,55.

Scanned with OKEN Scanner

7. *a)* 30,1 %;
   b) 9,67; 4,16; 4,16 atm.
8. 0,53; 0,19; 0,06.
9. 0,6; 43,5.
10. 316 atm.
12. Spre stînga.
13. 0,56; 0,146; 0,292.
15. *a)* 0,092; 0,212; 0,635; 0,061;
   b) 0,220; 0,05; 0,385; 0,345.
16. 5,9; 50; 21,7; 22,4%.
17. −22,8 kcal.
19. 1115°C; 1235°C.
20. 0,0482 atm.
21. −9,6; 3,4 kcal;
   −28,3 cal · K^{-1}.
23. *a)* $\lg K = 2{,}086 - 4976/T$.
   b) 22,77 kcal; 9,55 cal · K^{-1}.
24. 0,044.
25. *a)* 460K;
   b) $\lg K_P = -1\,690/T - 0{,}903 \lg T + 6{,}09$;
   $\Delta H_T^0 = 7\,740 - 1{,}80\ T$;
   $\Delta S_T^0 = 26{,}04 - 4{,}14 \lg T$.
26. *a)* $\ln K_a = 28{,}8 - 2{,}81 \cdot 10^4\ T^{-1} - 4{,}4 \ln T$;
   b) $Pb(s) + 2Ag^+\ (aq) + SO_4^{-2}\ (aq) = 2Ag(s) + PbSO_4(s)$;
   c) $K_a^{(a)} = 5{,}83 \cdot 10^{-6}\ K_a^{(m)}$,

Cap. 8. TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ. TERMODINAMICĂ STATISTICĂ. PROPRIETĂŢI ALE STĂRILOR DE AGREGARE

1. *a)* T_A/T_B; *b)* $(T_A M_B/T_B M_A)^{1/2}$;
   c) $\sigma_B^2 n_B/\sigma_A^2 \cdot n_A$;
   d) $(T_A M_B/T_B \cdot M_A)^{1/2}\ \sigma_A^2 \cdot n_A/\sigma_B^2 \cdot n_B$.
2. *a)* $1{,}26 \cdot 10^{-7}$ m;
   b) $1{,}26 \cdot 10^2$ m; $2{,}52 \cdot 10^2$.
3. 59 ani lumină; $1{,}38 \cdot 10^5$ ani.
4. $2{,}77 \cdot 10^{-6}$ atm.
5. 4,18 Å.
7. 0,75; 0,5; 0,4.
8. $(3 - 8/\pi)\dfrac{kT}{m}$.
9. $\left(\dfrac{2\pi\, mkT}{h^2}\right)^{3/2} l_x l_y l_z$.
14. 46,4; 53,7 cal · mol^{-1} K^{-1}.
15. 8,743 cal · mol^{-1} K^{-1}.
18. 416; $-2{,}19 \cdot 10^3$; 1,4 J · mol^{-1}.
22. −11,070 kcal · mol^{-1}.
24. 44,617; 37,73 cal · mol^{-1} K^{-1}.
25. 46,40 cal · mol^{-1} · K^{-1}.
26. 206 K.
27. 2,53; 0,568.
28. $0{,}141 \cdot 10^{-3}$ mm Hg.
29. $5{,}35 \cdot 10^{-16}$ mol · cm^{-3}.
30. 0,139 kg m^{-1} s^{-1}.
31. 0,0145 m.
32. $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ m.
33. 283,3; 0,03224 N m^{-1}.
34. −165,2 kcal · mol^{-1}.

Cap. 9. CINETICĂ CHIMICĂ

2. $(C_A)^{1/2} = (C_A^0)^{1/2} - \dfrac{1}{2}\,kt$,
   $(C_A)^{1-n} = (C_A^0)^{1-n} + (n-1)\,kt$.
3. $9{,}38 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}; ordinul 1.
4. $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}; ordinul 1.
5. $4 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}; ordinul 1.
6. 0,107 l mol^{-1} s^{-1}; ordinul 2.
7. 1,5.
8. 1/2; 1,2,4.
9. 0,0156.
11. $6{,}38 \cdot 10^{-4}$; $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ s.
12. $8{,}17 \cdot 10^{-4}$; $11{,}9 \cdot 10^{-3}$;
   $12{,}7 \cdot 10^{-3}$ l mol^{-1} · min^{-1}.
13. $k_1 + k_{-1} = \dfrac{1}{t}\,\dfrac{\ln \alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$.
14. *a)* $9{,}6 \cdot 10^{-4}$; $6{,}10^{-4}$ min^{-1};
   b) 0,3125 mol · l^{-1};
   c) 50 min.
16. $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}.
17. 6,9 min; 1 · mol · l^{-1}.
19. 44,600 kcal.
20. 370 K, 280 K.
21. 5,2; $2{,}64 \cdot 10^5$.
22. $3438/T - 10{,}249$.
23. *a)* 86 780 + 3,974 T; 89 960 cal.
24. $4{,}4 \cdot 10^{-4}$.
25. $C_{AB} = k_1 C_A C_B/k_{-1} + k_2$.
26. $A + B \rightleftharpoons AB^*$;
   $AB^* + A \rightleftharpoons A_2B$.
27. $\dfrac{k_1 k_2}{k'_{-1} + k_2}\,C_{N_2O_5}$.
29. $\dfrac{dC_{Fe^{++}}}{dC_{RH}} = 2\left(1 + r\,\dfrac{C_{Fe^{++}}^0}{C_{RH}}\right)$.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA I

Constantele ecuației van der Waals *și constantele critice ale gazelor*

Gazul	a, $l^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$	b, $l \cdot mol^{-1}$	T_c, K	P_c, atm
H_2	0,244	0,0266	33,3	12,8
He	0,034	0,0237	5,3	2,2
N_2	1,39	0,0391	126,1	33,5
O_2	1,36	0,0318	154,4	49,7
Cl_2	6,48	0,0561	417,0	76,1
Aer	1,34	0,0365	132,5	37,2
$H_2O(g)$	5,46	0,0304	647,3	217,7
CH_4	2,25	0,0428	190,7	45,8
CO	1,49	0,0398	133,0	34,5
CO_2	3,60	0,0427	304,2	72,8
NH_3	4,18	0,0373	405,5	112,2
NO	1,34	0,0282	179,0	65,0
N_2O_4	5,28	0,0442	431,1	99,0
HCl	3,68	0,0408	325,0	81,6
SO_2	4,86	0,0567	430,0	77,7
C_2H_4	4,47	0,0570	282,8	50,5
C_2H_6	—	—	305,5	48,2
C_6H_6	—	—	562,7	48,6
C_6H_{12} (ciclohexan)	—	—	554,2	40,6
CH_3OH	—	—	513,2	78,5
C_2H_5OH	—	—	516,2	63,0

ANEXA II

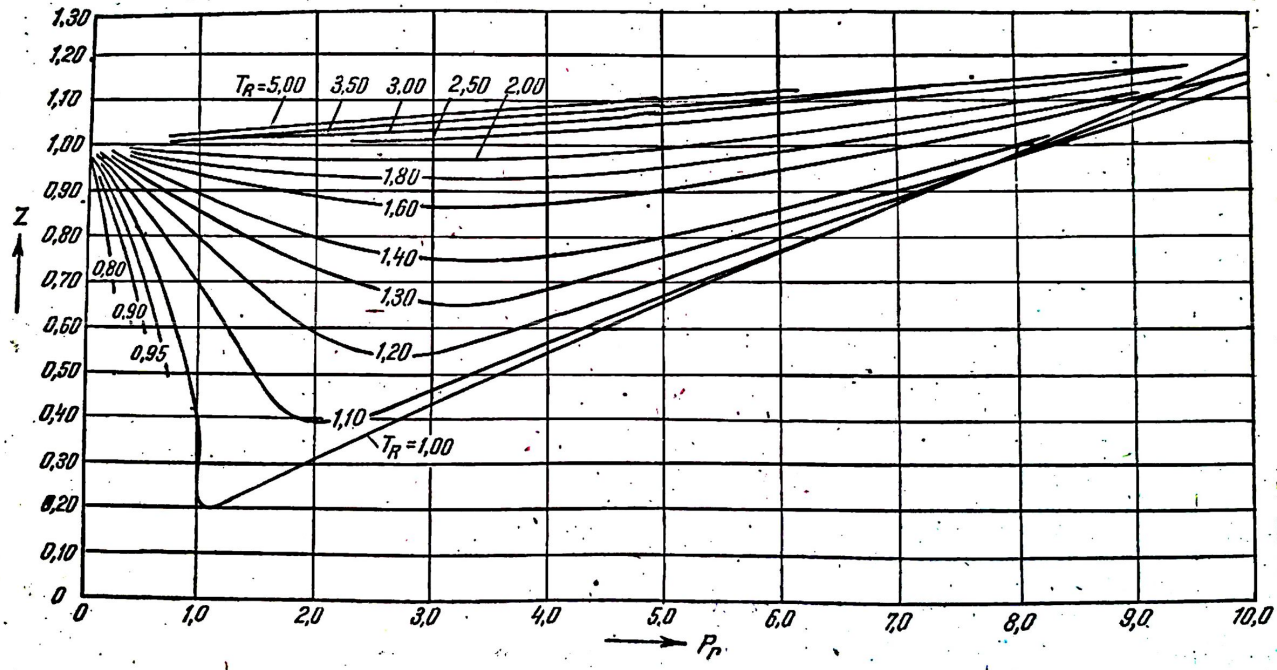
Constantele ecuației Beattie-Bridgeman (*unități:* mol, atm, l, k)

Gazul	A	a	B	b	$c \cdot 10^{-4}$
H_2	0,1975	−0,00506	0,02096	−0,04359	0,0504
He	0,0216	0,05984	0,01400	0,0	0,0040
N_2	1,3445	0,02617	0,05046	−0,00691	4,20
O_2	1,4911	0,02562	0,04624	0,004208	4,80
Aer	1,3012	0,01931	0,04611	−0,01101	4,34
Ar	1,2907	0,02328	0,03931	0,0	5,99
CH_4	2,2769	0,01855	0,05587	−0,01587	12,83
CO	1,3445	0,02617	0,05046	−0,00691	4,20
CO_2	5,0065	0,07132	0,10476	0,07235	66,00
NH_3	2,3930	0,17031	0,03415	0,19112	476,87
NO	5,0065	0,07132	0,10476	0,07235	66,00

Scanned with OKEN Scanner

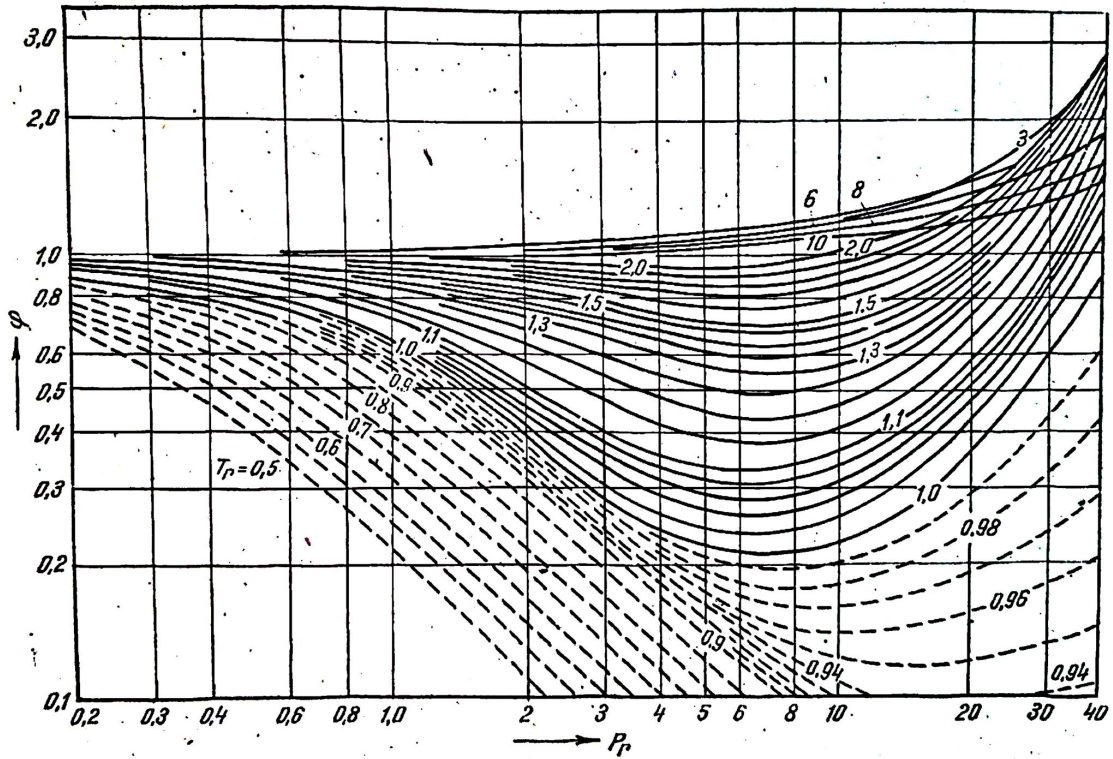
ANEXA III

Dependența factorului de compresibilitate de presiune redusă, pentru o serie de valori ale temperaturii reduse; $Z_c = 0{,}27$.



Scanned with OKEN Scanner

Dependența coeficientului de fugacitate de presiunea redusă, pentru o serie de valori ale temperaturii reduse; $Z_c = 0{,}27$



Scanned with OKEN Scanner

Funcția Einstein $E(x)$ $\left(x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta}{T}\right)$

x	$\left(\frac{x}{e^x - 1}\right)^2 e^x$	x	$\left(\frac{x}{e^x - 1}\right)^2 e^x$	x	$\left(\frac{x}{e^x - 1}\right)^2 e^x$
0,01	1,0000	1,60	0,8114	4,0	0,3041
0,10	0,9992	1,70	0,7904	4,5	0,2300
0,20	0,9967	1,80	0,7687	5,0	0,1707
0,30	0,9925	1,90	0,7466	5,5	0,1246
0,40	0,9868	2,00	0,7241	6,0	0,0897
0,50	0,9794	2,10	0,7013	6,5	0,0637
0,60	0,9705	2,20	0,6783	7,0	0,0448
0,70	0,9602	2,30	0,6552	7,5	0,0311
0,80	0,9483	2,40	0,6320	8,0	0,0215
0,90	0,9352	2,50	0,6089	8,5	0,0147
1,00	0,9207	2,60	0,5859	9,0	0,0100
1,10	0,9050	2,70	0,5631	10,0	0,0045
1,20	0,8882	2,80	0,5405	11,0	0,0020
1,30	0,8703	2,90	0,5182	12,0	0,0009
1,40	0,8515	3,00	0,4963	13,0	0,0004
1,50	0,8318	3,50	0,3933	14,0	0,0002

Scanned with OKEN Scanner

Funcția Debye

$$D(x) = 3x^{-3}\int_0^x \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx \left(x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta}{T}\right)$$

x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,00000	0,99983	0,99815	0,99648	0,99312	0,98809	0,98306	0,97635	0,96964	0,96293
1	0,95210	0,94279	0,93105	0,92099	0,90924	0,89750	0,88408	0,87066	0,85556	0,84046
2	0,82520	0,81027	0,79517	0,78007	0,76329	0,74484	0,72806	0,71129	0,69451	0,67774
3	0,66180	0,64419	0,62741	0,61231	0,59554	0,57876	0,56366	0,54856	0,53348	0,51837
4	0,50310	0,48817	0,47475	0,46133	0,44791	0,43449	0,42107	0,40765	0,39423	0,38081
5	0,36906	0,35732	0,34558	0,33551	0,32545	0,31538	0,30532	0,29525	0,28519	0,27512
6	0,26556	0,25667	0,24828	0,23989	0,23150	0,22479	0,21808	0,21137	0,20466	0,19795
7	0,19091	0,18504	0,17916	0,17346	0,16792	0,16256	0,15736	0,15232	0,14763	0,14326
8	0,13941	0,13605	0,13269	0,12934	0,12598	0,12208	0,11961	0,11642	0,11324	0,11005
9	0,10686	0,10367	0,10049	0,09730	0,09411	0,09092	0,08790	0,08488	0,08170	0,07868
10	0,07566	0,07297	0,07062	0,06861	0,06677	0,06509	0,06341	0,06173	0,06022	0,05888
11	0,05754	0,05620	0,05486	0,05351	0,05217	0,05083	0,04949	0,04815	0,04697	0,04580
12	0,04479	0,04378	0,04278	0,04177	0,04076	0,03976	0,03875	0,03774	0,03691	0,03607
13	0,03523	0,03439	0,03355	0,03288	0,03221	0,03154	0,03087	0,03020	0,02952	0,02885
14	0,02818	0,02751	0,02701	0,02650	0,02600	0,02550	0,02499	0,02449	0,02399	0,02348
15	0,02298	0,02248	0,02198	0,02147	0,02097	0,02063	0,02030	0,01996	0,01963	0,01929

x		x		x	
16	0,01896	21	0,00837	26	0,00440
17	0,01577	22	0,00726	27	0,00392
18	0,01325	23	0,00637	28	0,00354
19	0,01124	24	0,00562	29	0,00317
20	0,00973	25	0,00496	30	0,00288

Scanned with OKEN Scanner

Potențialele standard de electrod, la 25°C

Electrodul	*Reacția de electrod*	*E°, V*
Li^+/Li	$Li^+ + e = Li$	−3,045
K^+/K	$K^+ + e = K$	−2,925
Na^+/Na	$Na^+ + e = Na$	−2,714
Zn^{2+}/Zn	$\frac{1}{2} Zn^{2+} + e = \frac{1}{2} Zn$	−0,763
Fe^{2+}/Fe	$\frac{1}{2} Fe^{2+} + e = \frac{1}{2} Fe$	−0,440
$Pt\text{-}Cr^{3+}/Cr^{2+}$	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	−0,41
Cd^{2+}/Cd	$\frac{1}{2} Cd^{2+} + e = \frac{1}{2} Cd$	−0,403
Tl^+/Tl	$Tl^+ + e = Tl$	−0,3363
$Pb, PbBr_2/Br^-$	$\frac{1}{2} PbBr_2 + e = \frac{1}{2} Pb + Br^-$	−0,280
Co^{2+}/Co	$\frac{1}{2} Co^{2+} + e = \frac{1}{2} Co$	−0,277
Ni^{2+}/Ni	$\frac{1}{2} Ni^{2+} + e = \frac{1}{2} Ni$	−0,250
$Ag, AgI/I^-$	$AgI + e = Ag + I^-$	−0,151
Sn^{2+}/Sn	$\frac{1}{2} Sn^{2+} + e = \frac{1}{2} Sn$	−0,140
Pb^{2+}/Pb	$\frac{1}{2} Pb^{2+} + e = \frac{1}{2} Pb$	−0,126
$Pt\text{-}D^+/D_2$	$D^+ + e = 1/2\ D_2$	−0,0034
$Pt\text{-}H^+/H_2$	$H^+ + e = 1/2\ H_2$	0,0000
$Pt\text{-}Ti^{4+}/Ti^{3+}$	$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	0,04
$Ag, AgBr/Br^-$	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,095
$Pt\text{-}Sn^{4+}/Sn^{2+}$	$\frac{1}{2} Sn^{4+} + e = \frac{1}{2} Sn^{2+}$	0,15
$Pt\text{-}Cu^{2+}/Cu^+$	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,153
$Ag, AgCl/Cl^-$	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,2223
Electrodul normal de calomel	$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e = Hg + Cl^-$	0,2802
Cu^{2+}/Cu	$\frac{1}{2} Cu^{2+} + e = \frac{1}{2} Cu$	0,337
$Pt\text{-}I_2/I^-$	$\frac{1}{2} I_2 + e = I^-$	0,5355
Pt-chinhidronă/H^+	$\frac{1}{2} C_6H_4O_2 + H^+ + e = \frac{1}{2} C_6H_4O_2$	0,6996
$Pt\text{-}Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,771
Hg_2^{2+}/Hg	$\frac{1}{2} Hg_2^{2+} + e = Hg$	0,789
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$	0,7991
$Pt\text{-}Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$	$Hg^{2+} + e = \frac{1}{2} Hg_2^{2+}$	0,920
$Pt\text{-}Br_2/Br^-$	$\frac{1}{2} Br_2 + e = Br^-$	1,0652
$Pt\text{-}Tl^{3+}/Tl^+$	$\frac{1}{2} Tl^{3+} + e = \frac{1}{2} Tl^+$	1,250

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA VII (continuare)

Electrodul	*Reacția de electrod*	E°, V
$Pt\text{-}Cl_2/Cl^-$	$\frac{1}{2}Cl_2 + e = Cl^-$	1,3595
$Pb, PbO_2/Pb^{2+}$	$\frac{1}{2}PbO_2 + 2H^+ + e = \frac{1}{2}Pb^{2+} + H_2O$	1,455
$Pt\text{-}Ce^{4+}/Ce^{3+}$	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1,61
$Pt\text{-}Co^{3+}/Co^{2+}$	$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	1,82

ANEXA VIII

Capacități calorice

Substanța	*Starea*	C_p^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}	*Intervalul de temperatură*, K
Aer	*g*	$6{,}27 + 2{,}09 \cdot 10^{-3} T - 4{,}59 \cdot 10^{-5} T^2$	273–2073
Al	*s*	$4{,}80 + 3{,}22 \cdot 10^{-3} T$	273–931
	l	7,00	931–1273
Al_2O_3	*s*	$22{,}08 + 8{,}911 \cdot 10^{-3} T - 5{,}22 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	273–1973
CaO	*s*	$11{,}67 + 1{,}08 \cdot 10^{-3} T - 1{,}56 \cdot T^{-2}$	298–1000
C grafit	*s*	$2{,}673 + 2{,}617 \cdot 10^{-3} T - 1{,}169 \cdot 10^5 T^{-2}$	273–1373
C diamant	*s*	$2{,}673 - 3{,}059 \cdot 10^{-3} T - 1{,}303 \cdot 10^5 T^{-2}$	273–1373
CO	*g*	$6{,}25 + 0{,}98 \cdot 10^{-3} T - 0{,}11 \cdot 10^5 T^{-2}$	273–2000
$COCl_2$	*g*	$16{,}051 + 2{,}894 \cdot 10^{-3} T$	258–1000
CO_2	*g*	$10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3} T - 2{,}04 \cdot 10^5 T^{-2}$	273–2000
Cl_2	*g*	$8{,}77 + 0{,}25 \cdot 10^{-3} T$	273–1500
Cr	*s*	$5{,}84 + 2{,}36 \cdot 10^{-3} T - 0{,}88 \cdot 10^5 T^{-2}$	273–2000
Cr_2O_3	*s*	$28{,}53 + 2{,}20 \cdot 10^{-3} T - 3{,}74 \cdot 10^5 T^{-2}$	273–2000
H_2	*g*	$6{,}9469 - 0{,}1999 \cdot 10^{-3} T + 4{,}808 \cdot 10^{-7} T^2$	273–1500
HCl	*g*	$6{,}34 + 1{,}1 \cdot 10^{-3} T$	298–2000
H_2O	*l*	18,016	298
	g	$7{,}1873 + 2{,}3733 \cdot 10^{-3} T + 2{,}084 \cdot 10^{-7} T^2$	273–1500
Mg	*s*	$6{,}20 + 1{,}33 \cdot 10^{-3} T - 6{,}78 \cdot 10^1 T^{-2}$	273–923
	l	7,4	923–1050
MgO	*s*	$10{,}86 + 1{,}197 \cdot 10^{-3} T - 2{,}08 \cdot 10^5 T^{-2}$	273–2000
N_2	*g*	$6{,}30 + 1{,}819 \cdot 10^{-3} T - 3{,}45 \cdot 10^{-7} T^2$	273–3273
NH_3	*g*	$8{,}04 + 7 \cdot 10^{-4} T + 5{,}1 \cdot 10^{-5} T^2$	273–2000
	l	17,9	298
NO	*g*	$7{,}07 + 0{,}92 \cdot 10^{-3} T$	273–1500
NO_2	*g*	$10{,}26 + 2{,}04 \cdot 10^{-3} T$	—
N_2O_4	*g*	$20{,}05 + 9{,}50 \cdot 10^{-3} T$	—
O_2	*g*	$6{,}0954 + 3{,}25 \cdot 10^{-3} T - 10{,}171 \cdot 10^{-7} T^2$	273–1500
S_2	*g*	$6{,}499 + 5{,}298 \cdot 10^{-3} T - 3{,}888 \cdot 10^{-6} T^2$	273–1800
SO_2	*g*	$8{,}12 + 6{,}825 \cdot 10^{-3} T - 2{,}103 \cdot 10^{-5} T^2$	273–2000
SO_2Cl_2	*g*	$12{,}84 + 19{,}00 \cdot 10^{-3} T$	298–500
SO_3	*g*	$8{,}20 + 10{,}236 \cdot 10^{-3} T$	273–900
CH_4	*g*	$3{,}422 + 17{,}845 \cdot 10^{-3} T - 4{,}165 \cdot 10^{-6} T^2$	298–1500
C_2H_6	*g*	$1{,}375 + 41{,}852 \cdot 10^{-3} T - 13{,}827 \cdot 10^{-6} T^2$	273–1000
C_2H_4 (etenă)	*g*	$1{,}003 + 36{,}948 \cdot 10^{-3} T - 19{,}381 \cdot 10^{-6} T^2$	298–1500
C_6H_6	*s*	3,116	298
	g	$-8{,}65 + 115{,}8 \cdot 10^{-3} T - 7{,}54 \cdot 10^{-5} T^2$	723–1500
C_6H_{12} (ciclohexan)	*g*	$16{,}172 + 162{,}393 \cdot 10^{-3} T - 91{,}004 \cdot 10^{-6} T^2$	—
CH_4O	*l*	18,4	298
(alcool metilic)	*g*	$4{,}88 + 2{,}478 \cdot 10^{-2} T - 5{,}889 \cdot 10^{-6} T^2$	298–723
C_2H_6O	*l*	26,75	298
(alcool etilic)	*g*	$3{,}578 + 4{,}985 \cdot 10^{-2} T + 1{,}699 \cdot 10^{-5} T^2$	298–1000
C_3H_6O			
(acetonă)	*g*	$2{,}024 + 6{,}4 \cdot 10^{-2} T - 3{,}4285 \cdot 10^{-5} T^2$	298–1500
CH_3CHO	*g*	$7{,}422 + 29{,}039 \cdot 10^{-3} T -$	298–1500
(acetaldehidă)		$-8{,}742 \cdot 10^{-6} T^2$	

Scanned with OKEN Scanner

Date termochimice standard

Compuși anorganici

Formula	*Starea de agregare*	$(\Delta H^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}	S^0_{298}, cal · mol^{-1} K^{-1}	$(\Delta G^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}
$AlCl_3$	*s*	−166,2	40	−152,2
Al_2O_3	*s*	−380,09	12,186	−376,77
$Al_2(SO_4)_3$	*s*	−820,98	57,2	−738,99
NH_3	*g*	− 11,04	46,01	− 3,976
Ar	*g*	0	36,983	0
$BaCO_3$	*s*	−291,3	26,8	−272,2
$BaCl_2$	*s*	−205,56	30	−193,8
BaO	*s*	−133,4	16,8	−126,3
$BaSO_4$	*s*	−350,2	31,6	−323,4
H_3BO_3	*s*	−260,2	21,41	−230,2
B	*s*	0	1,56	0
	g	+ 97,2	36,649	+ 86,7
B_2H_6	*g*	+ 7,5	55,66	+ 19,8
B_2O_3	*s*	−302,0	12,91	−283,0
BCl_3	*g*	− 94,5	69,29	− 90,9
	l	−100,0	50,0	− 90,6
Br_2	*g*	+ 7,34	58,639	+ 0,751
	l	0	36,4	0
CaC_2	*s*	− 15,0	16,8	− 16,2
$CaCl_2$	*s*	−190,0	27,2	−179,3
$Ca(OH)_2$	*s*	−151,9	9,5	−144,4
$Ca_3(PO_4)_2$	*s*	−986,2	57,6	−929,7
C	*s*	0	1,3609	0
CO	*g*	−26,4157	47,301	−32,8079
CO_2	*g*	−94,0598	51,061	− 94,2598
CS_2	*g*	+27,55	56,84	+ 15,55
	l	+21,0	35,10	+ 15,2
CCl_4	*g*	−25,50	73,95	− 15,3
	l	−33,3	51,25	− 16,4
Cl_2	*g*	0	53,286	0
Cr_2O_3	*s*	−269,7	19,4	−250,2
CuO	*s*	− 37,1	10,4	− 30,4
Cu_2O	*s*	− 39,84	24,1	− 34,98
F_2	*g*	0	48,6	0
He	*g*	0	30,126	0
H_2	*g*	0	31,211	0
HBr	*g*	− 8,66	47,437	− 12,72
HCl	*g*	−22,063	44,617	− 22,769
HCN	*g*	+ 31,2	48,23	+ 28,7
	l	+ 25,2	26,97	+ 29,0
HF	*g*	− 64,2	41,47	− 64,7
HI	*g*	+ 6,20	49,314	+ 0,31
H_2O	*g*	− 57,7979	45,106	− 54,6357
	l	− 68,3174	16,716	− 56,6902
H_2S	*g*	− 4,815	49,15	− 7,892
I_2	*g*	+ 14,876	62,280	+ 4,63
	s	0	27,9	0
$FeCr_2O_4$	*s*	−267,0	35,9	−242,4
Fe_2O_3	*s*	−196,5	31,5	−177,1
$PbCl_2$	*s*	− 85,85	32,6	− 75,04
PbO	*s*	− 52,07	16,6	− 45,05
PbO_2	*s*	− 66,12	18,3	− 52,34
$PbSO_4$	*s*	−219,50	35,2	−193,89
PbS	*s*	− 22,54	21,8	− 22,15

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA IX (continuare)

Formula	Starea de agregare	$(\Delta H^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}	S^0_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	$(\Delta G^0_{298})^f$, kcal · mol^{-1}
LiF	s	−146,3	8,57	−139,6
MgO	s	−143,84	6,4	−136,13
$MnSO_4$	s	−305,5	21,9	−280,5
MnO_2	s	−124,5	12,7	−111,4
Hg	g	+ 14,54	41,80	+ 7,59
Ne	g	0	34,948	0
NiO	g	+ 59,3	57	+ 51,8
	s	− 58,4	9,22	− 51,7
HNO_3	l	− 41,404	37,19	− 19,100
NO	g	+ 21,600	50,339	+ 20,719
N_2	g	+ 19,49	52,58	+ 24,76
N_2O_4	g	+ 2,309	72,73	+ 23,491
NO_2	g	+ 8,091	57,47	+ 12,390
O_2	g	0	49,003	0
O_3	g	+ 34,0	57,09	+ 38,9
$COCl_2$	g	− 53,30	69,13	− 50,31
P	g	+ 75,18	38,98	+ 66,71
P_2	g	+ 33,82	53,13	+ 24,60
P_4	g	+ 13,12	66,90	+ 5,82
PH_3	g	+ 2,21	50,2	+ 4,36
PCl_5	g	− 95,35	84,3	− 77,59
$POCl_3$	g	−141,5	77,59	−130,5
PBr_3	g	− 35,9	83,17	− 41,2
PCl_3	g	− 73,22	74,49	− 68,42
KBr	s	− 93,73	23,0	− 90,63
KCl	s	−104,175	19,76	− 97,592
$KClO_3$	s	− 93,50	34,17	− 69,29
KI	s	−78,31	24,94	− 77,03
SiC	s	−26,7	3,935	− 26,1
$SiCl_4$	l	−153,0	57,2	−136,9
	g	−145,7	79,2	−136,2
SiO_2	s	−205,4	10,00	−192,4
AgBr	s	− 23,78	25,60	− 22,930
AgCl	s	− 30,362	22,97	− 26,224
AgI	s	− 14,91	27,3	− 15,85
$AgNO_3$	s	− 29,43	33,68	− 7,69
Na	g	+ 25,98	36,715	+ 18,67
NaCl	s	− 98,232	17,30	− 91,785
NaOH	s	−101,99	13,8	− 90,60
$NaNO_3$	s	−111,54	27,9	− 87,45
SO_2	g	− 70,96	59,40	− 71,79
SO_2Cl_2	g	− 82,040	74,6	− 74,060
	l	− 93,00	—	− 71,56
SO_3	g	− 94,45	61,24	− 88,52
H_2SO_4	l	−193,19	47,9	—
SnO_2	s	−138,8	12,5	−124,2
SnO	s	− 68,4	13,5	− 61,5
Ti	g	+112	43,069	+101
$TiCl_4$	l	−179,3	60,4	−161,2
UO_2	s	−270	18,6	−257
UF_6	g	−505	90,76	−485
	s	−517	54,45	−486
UO_3	s	−302	23,57	−283
V_2O_5	s	−373	31,3	−344
ZnO	s	− 83,17	10,5	− 76,05

Scanned with OKEN Scanner

Compuși organici

Compusul	*Formula*	*Starea*	$(\Delta H^\circ_{298})^e$, kcal · mol^{-1}	$(\Delta H^\circ_{298})^f$, kcal · mol^{-1}	S°_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	$(\Delta G^\circ_{298})^f$, kcal · mol^{-1}
Metan	CH_4	*g*	— 212,798	— 17,889	44,50	−12,140
Etan	C_2H_6	*g*	— 372,820	— 20,236	54,85	— 7,860
Propan	C_3H_8	*g*	— 530,605	— 24,820	64,51	— 5,614
n-Butan	C_4H_{10}	*g*	— 687,982	— 29,812	74,10	— 3,754
Isobutan	C_4H_{10}	*g*	— 686,342	— 31,452	70,42	— 4,296
n-Pentan	C_5H_{12}	*g*	— 845,16	— 35,00	83,27	— 1,96
		l	— 838,80	— 41,36	62,79	— 2,21
n-Hexan	C_6H_{14}	*g*	−1 002,57	— 39,96	92,45	+ 0,05
		l	— 995,01	— 47,52	70,34	— 0,91
n-Heptan	C_7H_{16}	*g*	−1 160,01	— 44,89	101,64	+ 2,09
		l	−1 151,27	— 53,63	77,92	+ 0,42
n-Octan	C_8H_{18}	*g*	−1 317,45	— 49,82	110,82	+ 4,14
		l	−1 307,53	— 59,74	85,50	+ 1,77
Etenă	C_2H_4	*g*	— 337,234	+ 12,496	52,45	+16,282
Propenă	C_3H_6	*g*	— 491,987	+ 4,879	63,80	+14,990
1-Butenă	C_4H_8	*g*	— 649,757	+ 0,280	73,48	+17,217
cis-2-Butenă	C_4H_8	*g*	— 648,115	— 1,362	71,90	+16,046
trans-2-Butenă	C_4H_8	*g*	— 647,072	— 2,405	70,86	+15,315
Isobutenă	C_4H_8	*g*	— 646,134	— 3,343	70,17	+14,582
1-Pentenă	C_5H_{10}	*g*	— 806,85	— 5,000	83,08	+18,787
1-Hexenă	C_5H_{12}	*g*	— 964,26	— 9,96	92,25	+20,80
1-Heptenă	C_7H_{14}	*g*	−1 121,69	— 14,89	101,43	+22,84
1-Octenă	C_8H_{16}	*g*	−1 279,12	— 19,82	110,61	+24,89
Acetilenă	C_2H_2	*g*	— 310,620	+ 54,194	47,997	+50,000
Benzen	C_6H_6	*g*	— 789,08	+ 19,820	64,34	+30,989
		l	— 780,98	+ 11,718	41,30	+29,756
Toluen	C_7H_8	*g*	— 943,58	+ 11,950	76,42	+29,228
		l	— 934,50	+ 2,867	52,48	+27,282
Etilbenzen	C_8H_{10}	*g*	−1 101,13	+ 7,120	86,15	+31,208
		l	−1 091,03	— 2,977	60,99	+28,614
Stiren	C_8H_8	*g*	−1 060,90	+ 35,22		
Formaldehidă	CH_2O	*g*	— 134,67	— 27,7	52,26	−26,2
Acid formic	CH_2O_2	*g*	— 75,70	— 86,67	60,0	−80,25
		l	— 64,57	— 97,8	30,82	−82,7
Acetaldehidă	C_2H_4O	*g*	— 284,98	— 39,76	63,5	−31,96
Acid acetic	$C_2H_4O_2$	*g*	— 219,82	−116,4	38,2	−93,8
Acetonă	C_3H_6O	*g*	— 435,32	— 44,3	63,72	−27,3
Etanol	C_2H_6O	*g*	— 336,82	— 56,24	67,4	−40,30
		l	— 326,70	— 66,356	38,4	−41,77
Etilen glicol	$C_2H_6O_2$	*l*	— 284,48	−108,58	39,9	−77,12
Etilen oxid	C_2H_4O	*g*	— 23,30	— 12,19	58,1	— 2,79
Metanol	CH_4O	*g*	— 182,59	— 48,10	56,8	−38,70
		l	— 173,65	— 57,036	30,3	−39,75
Ciclohexan	C_6H_{12}	*g*	— 944,79	— 29,43	71,28	7,59
		l	—	— 37,34	48,85	6,37

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

J. A. Allen, *Energy change in Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 1966.

R. Aris, *Analiz profesov v himiceskih reaktorah*, Izd. HIMIA, Leningrad, 1967.

R. E. Balzhiser, M. R. Samuels, J. D. Eliassen. Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice Hall, New Jersey, 1972.

J. Bares, C. Cerny, V. Fried, J. Pick. Collection of problems in Physical Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1962.

I. P. Bazarov. *Termodinamică*, Editura tehnică, Bucureşti, 1962.

S. W. Benson. *The fundations of Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New-York, 1960.

A. K. Biswas, R. Bashforth. *The Physical Chemistry of Metallurgical Processes*, Chapman and Hall, London, 1962.

H. J. Bittrich, D. Haberland, G. Just. *Leitfaden der chemischen Kinetik*, VEB Deutscher Verlag, Berlin, 1973.

H. J. Bittrich, D. Lempe. *Betspiele und Berechnungen zur chemischen Thermodynamik*. VEB Deutscher Verlag, Berlin, 1975.

Em. Bratu. *Operaţii şi utilaje*, vol. I, II, Editura tehnică, Bucureşti, 1970.

G. W. Castellan. Physical Chemistry, Addison Wesley Publishing Company, California, 1971.

T. R. Crossley, M. A. Slifkin. *Computers in reaction kinetics*, în "Progress in reaction kinetics", vol. 5, editor G. Porter, Pergamon Press, New York, 1970.

* * * *Calcule şi probleme de Chimie fizică*, vol. I, II, Editura tehnică, Bucureşti, 1962.

* * * *Chimie fizică*, vol. I, II, III, Editura tehnică, Bucureşti, 1968.

F. Daniels, B. Alberty. Physical Chemistry, John Wiley Inc., New York, 1956.

L. S. Darken, R. W. Gurry, M. B. Bewer. Physical Chemistry of metals, McGraw Hill, New York, 1953.

K. Denbigh. *The principles of chemical equilibrium*. Cambridge Press, 1955.

B. F. Dodge. Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill, New York, 1944.

W. S. Dorn, D. D. Mc Cracken. *Metode numerice cu programe în FORTRAN IV*, Editura tehnică, Bucureşti, 1976.

N. Emanuel, D. Knorre. *Cinétique chimique*, Ed. MIR, Moscou, 1974.

M. H. Everdell. *Introduction to chemical thermodynamics*, Ed. Revolucionaria, Inst. Cubano del Libro, 1965.

A. A. Frost, R. G. Pearson. *Kinetics and Mechanism*. New York, 1961.

M. Gheorghiu, P. Filip. *Aplicaţiile calculatoarelor în chimie*. Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1973.

S. Glasstone. *Theoretical Chemistry*. D. van Nostrand, New York, 1961.

I. N. Godnev. *Vichislenive termodinamiceskih funcţii po molekuliyarnim danim*. GITTL, Moskva, 1956

F. Gothard. *Echilibre lichid-vapori*. Editura Academiei, Bucureşti, 1976.

E. A. Guggenheim, J. E. Prue. *Fizico-himiceskie rasceti*. Izd. innostran. lit., Moscova, 1958.

Scanned with OKEN Scanner

E. Halla, J. Pick, V. Fried, O. Villm. *Vapour-liquid equilibrium.* London, 1958.
E. J. Henley, E. M. Rosen. *Material and energy balance computations.* J. Wiley, New York, 1969.
H. Herman, *Electrochemistry*, in "Computer in Chemistry and Instrumentation", vol. 2, editori J. S. Mattson, H. B. Mark jr., H. C. Mac Donald jr., M. Dekker Inc., New York, 1972.
A. Horvath. *Physikalisch-chemische Berechnungen in der Metallurgie.* Akadémiai Kiado, Budapest, 1970.
O. A. Hougen, K. M. Watson. *Industrial chemical calculations. The application of physico-chemical principles and data to problems of industry:* New York, 1953.
M. Ignat. *Întrebări și exerciții de termodinamică și fizică statistică.* Editura științifică și enciclopedică, București, 1981.
M. H. Karapetiant. *Primeri i zadaci po himiceskoi termodinamike.* Goshimzdat, Moskva, 1950.
A. S. Kazanskaiya, V. A. Skoblo, Calculations of chemical equilibria, Mir Publ., Moscow, 1978.
J. G. Kirkwood, I. Oppenheim. *Chemical thermodynamics.* McGraw-Hill, New York. 1961.
E. V. Kiseleva, G. S. Karetnikov, I. V. Kudrialov. *Sbornik primerov i zadaci po fizicescoi himii.* Goshimzdat, Moskva, 1960.
I. M. Klotz. Chemical thermodynamics, Benjamin, New York, 1964.
O. Kubaschewski, E. Evans. *Metallurgical Thermochemistry.* Pergamon Press, London, 1956.
L. C. Labowitz, J. S. Arents, *Physical Chemistry, Problems and solutions.* Academic Press, New York, 1971.
R. J. Leidler. *Chemical Kinetics.* McGraw Hill, New York, 1950.
O. Landauer, D. Geană, O. Iulian. Probleme de Chimie fizică, I.P.B., București, 1976.
O. Levenspil. *Tehnica reacțiilor în ingineria chimică.* Editura tehnică, București, 1967.
G. N. Lewis, M. Randall. *Thermodynamics* (rev. K. S. Pitzer, L. Brewer), McGraw Hill, New York, 1961.
* * * *Manualul inginerului chimist*, vol. I, II, Editura tehnică, București, 1951.
R. Mihail, *Modelarea reactoarelor chimice.* Editura tehnică, București, 1976.
A. Münster, *Himiceskaia termodinamika.* Izd. MIR, Moskva, 1971.
I. G. Murgulescu, V. Em. Sahini, E. Segal, T. Oncescu, J. Păun. *Introducere în chimia fizică.* vol. I, II, III, Editura Academiei, București, 1978—1982.
K. H. Näser, *Physikalisch-chemische Rechenaufgabe.* Leipzig, 1967.
G. Pannetier, P. Souchay. *Cinétique chimique*, Masson Ed., Paris, 1964.
C. Plăviţu, I. Petrea, A. Hristev, L. Georgescu, D. Borşan, V. Dimă. *Fizică moleculară, Probleme.* Editura didactică și pedagogică, București, 1977.
I. Prigogine, R. Defay. *Chemische Thermodynamik.* VEB Deutscher Verlag Leipzig, 1962.
D. Săndulescu, *Chimie fizică*, vol. I, Editura științifică și enciclopedică, București, 1979.
K. Schwetlick. *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktions mechanismen.* VEB Deutsche Verlag, Berlin, 1971.
R. E. Sonntag, G. J. van Wylen. *Fundamentals of Statistical Thermodynamics.* Wiley, New York, 1966.
N. E. Stepanov, M. E. Erlikina, G. G. Filipov, *Metode ale algebrei liniare în chimia fizică.* Editura științifică și enciclopedică, București, 1980.
S. Sternberg, F. Daneș. *Termodinamică chimică aplicată.* Editura Academiei, București, 1978.
S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geană, T. Vișan. *Chimie fizică.* Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
J. Vidal. *Cours de thermodynamique.* Exercices I, II, Inst. Français du Petrol, 1966.
R. Vilcu. *Termodinamică chimică.* Editura tehnică, București, 1975.
J. H. Wolfenden, R. E. Richards, E. E. Richards. *Numerical problems in advanced Physical Chemistry.* Clarendon Press, Oxford, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

Lei 24

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI — 1983

Scanned with OKEN Scanner